

ZEITSCHRIFT  
FÜR  
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE  
AUFBAU DER MATERIE

BAND 40

MIT 127 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1938 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



## Inhalt von Band 40.

### Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juni 1938.

Seite

<i>Paul Günther und Heinz Theobald</i> , Zur Frage der chemischen Wirksamkeit von Gasionen. Der Zerfall von Azomethan unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	1
<i>Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. LXXXIV. Methylderivate. (Mit 6 Figuren im Text) . . . . .	36
<i>Carl Fredenhagen</i> , Der Aufbau einer Theorie der Lösungen (Zweistoffsysteme) unter Einbeziehung der Lösungskräfte und die Prüfung der sich ergebenden Folgerungen an der Erfahrung. (Mit 17 Figuren im Text) . . . . .	51
<i>h. G. Boissonnas und Kurt H. Meyer</i> , Osmotischer Druck, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie in den Systemen Nitrocellulose—Cyclohexanon und Nitrocellulose—Aceton . . . . .	108
<i>J. Franke und H.-J. Schumacher</i> , Die photochemische Phosgenbildung. X. Die durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung bei Drucken von 100 bis 10 mm Hg . . . . .	115
<i>Max Bodenstein, W. Brenschede und H.-J. Schumacher</i> , Die photochemische Phosgenbildung. XI. Berechnung der Konstanten der Teilreaktionen unter Einbeziehung der thermischen Phosgenbildung und -zersetzung . . . . .	121
<i>Kahovec</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXXV. Borsäure und Derivate. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	135
<i>Ievins, M. Straumanis und K. Karlsons</i> , Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen ( <i>LiCl</i> , <i>NaBr</i> ). (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	146

### Heft 3.

Ausgegeben im Juni 1938.

<i>Erhard Schulz</i> , Dichtemessungen an Lösungen organischer Säuren in Benzol, Dioxan und Cyclohexan. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	151
<i>Zawadzki und S. Bretsznajder</i> , Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus $A_{\text{fest}} + B_{\text{Gas}} = C_{\text{fest}}$ . III. Über den experimentellen Nachweis der Elementarvorgänge des zusammengesetzten Prozesses. (Mit 9 Figuren im Text) . . . . .	158
<i>A. Christiansen</i> , Über die chemische Reaktion als ein intramolekulares Diffusionsphänomen aufgefaßt. III. Die Berechnung von absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der Diffusionshypothese und der Quantentheorie . . . . .	183
<i>Carl Wagner und Heinz Hammen</i> , Bestimmung des Sauerstoff-Überschußgehaltes der Kupferoxydulphase. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	197
<i>Lans Götte</i> , Das Verhalten des Eisen (III)- und Thoriumhydroxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung, untersucht nach der Emaniermethode von OTTO HAHN. (Mit 9 Figuren im Text) . . . . .	207

### Heft 4.

Ausgegeben im Juli 1938.

<i>Ernst Cohen und C. J. G. van der Horst</i> , Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XIX. Die Monotropie des Eises bei 1 Atm. Druck (Eis VIII). (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	231
--	-----

<i>Alfons Klemenc und Heinz Milleret</i> , Glimmlichtelektrolyse. VIII. Die Messung des Kathoden- und Anodenfalles in einigen Elektrolytlösungen. (Mit 7 Figuren im Text) . . . . .	25
<i>E. Hoja</i> , Zur photoelektrischen Empfindlichkeit des Zinkoxyds. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	26
<i>R. Kaischew</i> , Zur Frage der Entropie des Kohlenoxyds. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	27
<i>H. Nowotny und E. Henglein</i> , Röntgenographische Untersuchungen im System Ni—P . . . . .	28
<i>U. Füst und F. Halla</i> , Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Mn—Bi, Co—Sb, Ni—Sb. (Mit 8 Figuren im Text) . . . . .	28
<i>Gustav E. R. Schulze</i> , Über das magnetische Verhalten diamagnetischer Salze bei Gitterumwandlungen. (Mit 4 Figuren im Text) . . . . .	30
Berichtigung . . . . .	31

## Heft 5.

Ausgegeben im August 1938.

<i>G. V. Schulz</i> , Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie hochmolekularer Lösungen . . . . .	31
<i>J. G. Gudmundsen und O. Hassel</i> , Elektronenbeugungsversuche an Dihalogenderivaten des Cyclohexans. (Mit 4 Figuren im Text) . . . . .	32
<i>T. Tscholski</i> , Über die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff auf metallischem Palladium. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	33
<i>A. Ievins, M. Straumanis und K. Karlsons</i> , Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe (Bi, Mg, Sn) nach der asymmetrischen Methode. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	34
<i>Klaus Schäfer</i> , Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. III. Die statistische Berechnung der Rotationswärme und der Entropie des Äthans. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	35
<i>J. Goubeau und J. Karweil</i> , Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. IV. Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Äthans. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	37
<i>J. Karweil und Klaus Schäfer</i> , Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. V. Zuordnung der Ultrarot- und RAMAN-Linien zu den Normalschwingungen . . . . .	38
<i>O. Hassel und A. M. Sommerfeldt</i> , Kristallbau des Cyclohexans und einiger einfacher Derivate desselben . . . . .	39
Berichtigung . . . . .	39

## Heft 6.

Ausgegeben im August 1938.

<i>J. Tellow</i> , Das Absorptionsspektrum des Permanganations in verschiedenen Kristallgittern. (Mit 15 Figuren im Text) . . . . .	39
<i>G. Kortüm</i> , Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. VII. Fluoreszenzauslöschung und Solvation. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	43
<i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. LXXXVI. Äthylderivate. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	43
<i>Erich Schröer</i> , Über die Natur einer zum Nachweis von Schwefelverbindungen geeigneten Leuchterscheinung. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	45
<i>Carl Wagner und Karl Grünwald</i> , Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. III. (Mit 8 Figuren im Text) . . . . .	45
Autorenregister von Band 40 . . . . .	47



## Zur Frage der chemischen Wirksamkeit von Gasionen.

### Der Zerfall von Azomethan unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen.

Von

Paul Günther und Heinz Theobald<sup>1)</sup>.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 38.)

Der gegenwärtige Stand der Frage nach der chemischen Wirksamkeit von Gasionen wird dargestellt. — Der ionenchemische Zerfall von Azomethan wird untersucht, indem das Gas durch Zusatz von Xenon gegen Röntgenstrahlen sensibilisiert wird. Die Ergebnisse sprechen gegen die „Cluster“-theorie der ionenchemischen Wirkung von LIND.

#### Problemstellung und Versuchsmöglichkeiten.

In der Frage nach der chemischen Wirksamkeit von Gasionen stehen zur Zeit zwei sehr verschiedene Erklärungsweisen einander gegenüber. Die früher allgemein angenommene Möglichkeit einer chemischen Aktivierung durch die elektrostatischen Kräfte der Ionen oder durch die Übertragung der bei der Entladung frei werdenden Energie wird von einzelnen Autoren<sup>2)</sup> bestritten — jedenfalls als allgemeingültige Erklärungsgrundlage für die bei Ionisierungen beobachteten chemischen Umsetzungen. Bis vor kurzem galt die reaktionsanregende Wirkung der freiwerdenden Neutralisationsenergie auf die dabei gebildeten Moleküle zuzüglich der nahe benachbarten für gesichert oder doch jedenfalls für so wahrscheinlich, daß die größte zusammenhängende Darstellung dieses Gebietes, die von LIND<sup>3)</sup> gegeben worden ist, die vielen Tatsachen ganz unter diesem Gesichtspunkt behandelt. LIND hat auch in Form der später zu beschreibenden „Cluster“-theorie eine ins einzelne gehende Deutung für das Zustandekommen der chemischen Wirksamkeit zu geben versucht. Dabei beschränkt er sich auf die chemischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlenwirkungen, aber auch in der sehr umfangreichen Literatur über Reaktionen in Glimmentladungen<sup>4)</sup> und über die Zündung von Gas-

<sup>1)</sup> D 11.    <sup>2)</sup> Vgl. hierzu R. W. LUNT, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1691 und R. W. LUNT und K. G. EMELEUS, Nature **137** (1936) 404.    <sup>3)</sup> S. C. LIND,

The chemical effects of  $\alpha$ -particles and electrons. 2. Aufl. New York 1928.

<sup>4)</sup> Z. B. KEITH-BREWER, J. phys. Chem. **38** (1934) 1051 und frühere Arbeiten. G. I. FINCH und L. COWEN, Proc. Roy. Soc. London (A) **111** 257.

gemischen<sup>1)</sup> durch Entladungen wird eine chemische Wirksamkeit der dabei auftretenden Ionenpaare entweder aus den Beobachtungen gefolgert oder von vornherein unterstellt. In der Anfangszeit der Entdeckung „ionenchemischer“ Wirkungen wurde geradezu von einer „elektrodenlosen“ Elektrolyse<sup>2)</sup> gesprochen. Wenn nun jetzt die Möglichkeit einer eigentlich „ionenchemischen“ Wirkung für manche Fälle wieder bezweifelt wird, so geschieht das nicht auf Grund ganz neuartiger experimenteller Befunde, sondern als Ergebnis theoretischer Überlegungen, deren wesentliches Merkmal die Einbeziehung quantentheoretischer Gesichtspunkte ist. Die älteren Erklärungsversuche, insbesondere die weitausgebaute „Cluster“-theorie von LIND<sup>3)</sup>, sehen von quantentheoretischen Beschränkungen bei der Betrachtung von Energieübergängen ab.

Die Ursache dafür, daß die Beantwortung der Frage nach einer chemischen Wirksamkeit der Gasionen selbst nicht durch ein einfaches Experiment zu entscheiden ist, liegt in folgendem.

Bei jeder Art von Ionisierung können neben den Ionenpaaren auch angeregte Zustände der Moleküle oder Atome von der verschiedensten Art entstehen, die der Ausgangspunkt der chemischen Reaktion sein können<sup>4)</sup>. Immer sind die chemischen Aktivierungswärmen, wie man sie aus der thermischen oder photochemischen Reaktionsanregung kennt, weit niedriger als die bei den Ionisierungsakten wirklich aufgewandten Arbeiten. Nun besteht allerdings auf Grund der Langlebigkeit der Ionen eine Möglichkeit, sie von allen anderen viel kurzlebigeren Gebilden abzutrennen. Wenn die Ionen mitsamt den gleichzeitig entstehenden Produkten mechanisch in einem Gasstrom weit von ihrem Entstehungsort fortgeführt werden, so bleiben schließlich — zumal bei hohen Gasdrücken — die Ionen allein übrig. In diesem Sinne ist ein Versuch von LEWIS und KREUTZ (loc. cit.) wertvoll, bei dem in ein vorerhitztes Methan—Luft-Gemisch anderswo erzeugte Ionen mit einem

<sup>1)</sup> B. LEWIS u. C. D. KREUTZ, J. chem. Physics 1 (1933) 89.    <sup>2)</sup> M. LE BLANC, Z. physik. Chem. 85 (1913) 511.    <sup>3)</sup> Das Wort „Cluster“ bezeichnet den ein Ion umlagernden Molekülhaufen, der durch dessen elektrostatische Kräfte zusammengehalten wird; das Fremdwort wird beibehalten, um den Unterschied gegenüber einem Haufen bewegter Moleküle in thermischer Geschwindigkeitsverteilung kurz bezeichnen zu können.    <sup>4)</sup> W. MUND weist in seiner zusammenfassenden Darstellung „L'action chimique des rayons  $\alpha$  en phase gazeuse“ (Paris 1935, S. 47) neuerdings nachdrücklich darauf hin.

Gasstrom eingeführt werden und ein Einfluß derselben auf die Entladung beobachtet wird.

Grundsätzlich die gleiche Anordnung haben Versuche von GÜNTHER und COHN<sup>1)</sup> und von GÜNTHER und HOLM<sup>2)</sup>, bei denen ein Chlorknallgas von Atmosphärendruck mit einem Gasstrom Ionen eingeblasen werden, die weitab in einer Glimmentladung erzeugt worden sind. Der hierbei eintretende chemische Umsatz wurde quantitativ bestimmt, und durch Umrechnung mit der photochemisch ermittelten Kettenlänge des Chlorknallgases konnte auch die Anzahl der einzelnen Anregungsakte zur Anzahl der Ionen in Beziehung gesetzt werden. Diese Versuche lassen allerdings eine chemische Wirksamkeit der Ionen selbst in diesen bestimmten Fällen sicher erscheinen. Der in ihnen vorliegende Anregungsmechanismus wurde in den letztgenannten Arbeiten aus der grundsätzlich alle ionenchemischen Wirkungen umfassenden „Cluster“-theorie von LIND gedeutet, doch ist auch eine andere Erklärung möglich, wie später gezeigt werden wird.

Die ungünstigste Versuchsanordnung im Sinne der hier gestellten Frage stellt das Studium chemischer Reaktionen in Glimmentladungen dar. Gerade die Glimmentladung ist besonders reich an ionaren Gebilden („Plasma“), die bei dem verminderten Druck verhältnismäßig langlebig sind, und die Ionen in ihr sind durch das elektrische Feld immer beschleunigt, so daß sie über eine etwaige eigene chemische Wirksamkeit hinaus durch Stöße immer weitere Sekundärprozesse anregen können. Jede Schlußfolgerung aus Glimmentladungsversuchen setzt Annahmen über bestimmte Einzelvorgänge in der stets komplizierten Entladung voraus, die anscheinend oft unsicher sind<sup>3)</sup>. Deshalb soll das umfangreiche Beobachtungsmaterial über chemische Reaktionen in Glimmentladungen hier ganz unberührt bleiben.

Insbesondere von LIND und von MUND und ihren Mitarbeitern sind Anregungsversuche mit  $\alpha$ -Strahlen gemacht worden. Hierbei ist der Vorteil gegeben, daß nach dem Durchgang des  $\alpha$ -Partikels keine statischen elektrischen Felder die Ionen mehr beschleunigen, und daß bei den meist hohen Gasdrücken die etwa vorhandenen angeregten Zustände und dergleichen verhältnismäßig schnell ver-

<sup>1)</sup> P. GÜNTHER u. G. COHN, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8.    <sup>2)</sup> P. GÜNTHER und K. HOLM, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407.    <sup>3)</sup> Vgl. hierzu die Kritik MOUNTS (Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1691) an den Schlußfolgerungen KEITH BREWERS.



schwinden. Ein Einblick in die jeweils wirklich wirksame Ionenkonzentration und die Rekombinationsvorgänge ist bei dieser typischen Kolonnenionisation schwierig zu gewinnen.

Verhältnismäßig günstig für eine Ausdeutung sind Versuche, bei denen mit Röntgenstrahlen ionisiert wird. Hier handelt es sich im Grunde um eine Ionisierung durch die Sekundärelektronen, also auch um eine Kolonnenionisation. Aber infolge der Zickzackbahn des Elektrons und seiner geringen Energie kommt es hier nicht zur Ausbildung extrem hoher Ionendichten. Die einfachen theoretischen Ansätze über die Rekombinationsgeschwindigkeiten von Ionen haben sich gerade für diese Art von Ionisierung bestätigen lassen, so daß man hier infolgedessen auch über die mittlere Verweilzeit der Ionen in dem reaktiven Gas etwas aussagen kann. Rein praktisch hat das Ionisieren mit Röntgenstrahlen den Vorteil, daß man durch die Intensität und die Härte der Strahlung eine zeitlich konstante Ionisierungsstärke<sup>1)</sup> für beliebige Zeit einstellen kann, während beim Arbeiten mit Emanation wegen ihres Abklingsens sowie wegen der Energieverluste, die bei der großen Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen an den Gefäßwänden eintreten können, und noch aus anderen Gründen besondere Vorkehrungen oder Berechnungen erforderlich werden.

Die ideale Versuchsanordnung würde darin bestehen, daß man wenige einzelne Ionen ohne kinetische Energie in ein reaktives Gasgemisch von Atmosphärendruck setzte. Der Ausführung steht entgegen, daß die Genauigkeit der chemischen Analyse hinter der der elektrischen Messung um Größenordnungen zurückbleibt. Erhöht man die Empfindlichkeit des chemischen Nachweises von Anregungsakten durch die Zwischenschaltung langer Reaktionsketten, so ist eine wirkliche Konstanz des Multiplikationsfaktors von Versuch zu Versuch schwer zu verbürgen. Erhöht man die Ionenkonzentration, so treten leicht durch die elektrischen Kräfte Beschleunigungen auf (z. B. infolge sich ausbildender Raumladungen), die zur Aktivierung durch Stoß führen können; hierzu bedarf es bei den zur Prüfung geeigneten Reaktionen nur 1 bis 3 eV.

Im folgenden soll die Erörterung auf diejenigen Fälle beschränkt bleiben, bei denen aus experimentellen oder theoretischen Gründen eine chemische Wirksamkeit der Ionen selbst angenommen werden kann, und es soll in Frage stehen, durch welchen Mechanismus

<sup>1)</sup> Anzahl der im Kubikzentimeter je Sekunde erzeugten Ionenpaare.



Diese Wirksamkeit zustande kommt, insbesondere welche Bedeutung die „Cluster“ dabei haben, denen LIND die entscheidende zumißt. Zunächst soll über die Clustertheorie LINDs und die dagegen erhobenen Einwendungen berichtet werden und für gewisse schon bekannte experimentelle Befunde nach dem Stande dieserörterung eine neue Deutung versucht werden. Danach soll durch die experimentelle Untersuchung einer neuen ionenchemischen Reaktion, nämlich der mit Xenon sensibilisierten Röntgenphotolyse des Azomethans, ein neuer Beitrag zur Frage der chemischen Wirksamkeit von Gasionen erbracht werden.

### Die „Cluster“theorie.

Der Grundgedanke der von LIND begründeten „Cluster“theorie ist der, daß zwischen dem chemischen Aktivierungsvermögen der Ionen und ihrer Fähigkeit, auf Grund ihrer elektrostatischen Kräfte andere Moleküle zu Haufen um sich zu lagern („Cluster“bildung) ein Zusammenhang besteht<sup>1</sup>). Die chemische Aktivierung der in dem „Cluster“ angesammelten Moleküle (oder eines Teiles davon) soll erfolgen, wenn ein Ionenpaar rekombiniert. Die Rekombinationswärme trifft in jedem Falle erheblich den Energiebedarf der Aktivierung. Es ist auch möglich, daß die Aktivierung schon bei der Anlagerung der Moleküle durch deren Deformation unter dem Einfluß der elektrostatischen Kräfte erfolgt.

In der Sprache der chemischen Kinetik ausgedrückt, ist damit folgendes gegeben:

1. Es findet eine Begegnung vieler Moleküle statt. Die Reaktionsmöglichkeiten sind nicht durch die Seltenheit von Stößen mehrerer Partner begrenzt.
2. Die im „Cluster“ vereinigten Moleküle bleiben verhältnismäßig lange zusammen.
3. Die Konzentrationsverhältnisse in der eigentlichen Reaktionszone, im „Cluster“, sind andere als im freien Gasraum, weil die Anammlung der anzulagernden Moleküle nach Maßgabe von deren Polarisierbarkeit und Dipolmoment erfolgt.

Bei der Ausgestaltung im einzelnen nimmt die „Cluster“theorie folgende Züge an:

<sup>1</sup>) Eine zusammenfassende Darstellung der Theorie nach ihrem heutigen Stande hat R. LIVINGSTONE gegeben (Bull. Soc. chim. Belgique 45 (1936) 334).

Die Arbeit, die erforderlich ist, um in einem Gase mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  einen Dipol aus dem Abstand  $r$  von einem Ion mit der Ladung  $e$  ins Unendliche zu entfernen<sup>1)</sup>, beträgt

$$-U = \frac{(\epsilon - 1)e^2}{8\pi n r^4} = (\epsilon - 1) \frac{kT e^2}{8\pi p r^4}, \quad (1)$$

wo  $n$  die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter und  $p$  den Druck bedeutet. Als Radius  $\varrho$  des Clusters erscheint derjenige Abstand  $r$ , bei dem diese Arbeit gleich  $3/2 \cdot kT$  wird, so daß sich ergibt

$$\varrho = (\epsilon - 1)^{1/4} \cdot \frac{e^{1/2}}{(12\pi p)^{1/4}}. \quad (2)$$

In typischen Fällen nimmt  $\varrho$  Werte an, die der Umlagerung des Ions mit wenigen einzelnen Molekülen entsprechen. LIVINGSTONE<sup>2)</sup> hat für solche Cluster auch Dissoziationsdrucke ausgerechnet unter der Voraussetzung, daß sie häufig genug vorliegen, um einer thermodynamischen Behandlung zugänglich zu sein, und dabei auch noch die den „Cluster“ zusätzlich stabilisierenden VAN DER WAALSSchen Kräfte zwischen den angelagerten Molekülen berücksichtigt. Für die Bedingungen, bei denen die chemischen Wirkungen beobachtet werden, läßt sich danach die Existenz der „Cluster“ gut verstehen und auch ihre Größe so berechnen, daß wohl in jedem Einzelfall die Zahl der primär aktivierten Moleküle darin Platz hat. Von dieser Seite ist gegen die „Cluster“-theorie kein Einwand zu erheben.

Die Schwierigkeiten der „Cluster“-theorie beginnen bei der Präzisierung der Vorstellung, auf welchem Wege die potentielle Energie der Ionen in Anregungsenergie überführt wird. LIVINGSTONE<sup>3)</sup> erörtert unter anderem die schon auf S. 5 erwähnte Möglichkeit, daß das schon während der Lebensdauer des Ions beim Aufbau des „Clusters“ geschehen könne („katalytischer“ Effekt), wobei die Aktivierungsenergie aus der dielektrischen Deformation und aus der Kondensationswärme der angelagerten Molekülschicht bestritten werden könnte. Ein solcher Mechanismus schien bei der Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Ionen vorzuliegen. GÜNTHER und HOLM<sup>4)</sup> fanden beim Ionisieren von feuchtem Chlor mit Röntgenstrahlen, daß die Ionenbeweglichkeiten durch Wasserstoffzusatz herabgesetzt wurden. Sie führten dies auf eine Umlagerung der Ionen

<sup>1)</sup> W. MUND, Ann. Soc. Sci. Bruxelles **51** (1931) 128. Vgl. W. MUND und C. JUNGERS, Bull. Soc. chim. Belgique **40** (1931) 158. <sup>2)</sup> R. LIVINGSTONE, Bull. Soc. chim. Belgique **45** (1936) 334. <sup>3)</sup> R. LIVINGSTONE, loc. cit. <sup>4)</sup> P. GÜNTHER und K. HOLM, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407.

mit neuentstandenen  $HCl$ -Molekülen und Wasser zurück, die wegen ihres hohen Dipolmomentes und wegen der starken VAN DER WAALS'schen Kräfte zwischen  $HCl$  und  $H_2O$ -Molekülen zur Anlagerung besonders geeignet sind. Aus dieser Deutung des Anregungsmechanismus ergibt sich eine wichtige Folgerung. Wenn in einem „Cluster“ ein Platzwechsel zwischen den neuentstandenen Molekülen und den Molekülen der Ausgangsstoffe möglich ist, muß die chemische Aktivierung sich wie bei einem Kontaktkatalysator oft wiederholen können, und am Ende muß die Ausbeute von der Lebensdauer des Ions abhängig sein. MUND<sup>1)</sup> hat eine Formel für die chemische Ausbeute für einen solchen Fall abgeleitet, ohne zunächst einen bestimmten Grund für dessen Zustandekommen anzunehmen. KEITH BREWER und KUECK<sup>2)</sup> haben zur Deutung eines von ihnen beobachteten chemischen Effektes in der Glimmentladung die Annahme einer von der Lebensdauer abhängigen chemischen Ionenwirkung vorgeschlagen. Eine solche Abhängigkeit als Folge eines Platzwechsels wäre dann verständlich, wenn das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit der Moleküle der Ausgangsstoffe größer ist als das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit der entstehenden Moleküle.

Neuerdings haben GÜNTHER und HOLZAPFEL<sup>3)</sup> zur Klärung dieser Frage besondere Versuche angestellt, bei denen die anregenden Gasionen in einem Falle schneller Rekombination überlassen wurden und in einem anderen Falle unter sonst gleichen Umständen im Sättigungsstrom über eine längere Wegstrecke fortbewegt wurden, was eine erhebliche Verlängerung ihrer Lebensdauer bedeuten mußte. Die Ionen wurden durch Röntgenstrahlung erzeugt, wodurch eine zahlenmäßige Abschätzung der Verlängerung der Lebensdauer ermöglicht wurde. Es ließ sich in keinem Falle, gleichgültig wie die Dipolmomente oder Polarisierbarkeiten der beteiligten Molekülarten waren, ein Einfluß der Lebensdauer der Ionen auf ihre chemische Wirksamkeit nachweisen. Nun ist die Annahme, daß die chemische Aktivierung beim Aufbau des „Clusters“ erfolgt — also während der Lebensdauer des Ions —, mit der Tatsache der Bedeutungslosigkeit der Lebensdauer für den chemischen Effekt nur dann gut zu vereinigen, wenn der „Cluster“ durch die Reaktion selbst gar nicht instabil wird, wenn also das Endprodukt das größere Dipolmoment oder die größere Polarisierbarkeit hat, aber

<sup>1)</sup> W. MUND, L'action chimique des rayons  $\alpha$ . Paris 1935. S. 43.    <sup>2)</sup> KEITH BREWER und P. D. KUECK, J. physic. Chem. **38** (1934) 889.    <sup>3)</sup> P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 211.



nicht ohne weiteres dann, wenn die Moleküle des Ausgangsstoffes auf Grund ihres Dipolmomentes oder und ihrer Polarisierbarkeit fester elektrostatisch zu binden sind. Da für eine Wirksamkeit der Ionen während ihrer Lebensdauer jedenfalls bei der Chlorknallgasreaktion experimentelle Gründe sprechen, so scheint sie auch für andere Fälle diskutierbar zu sein und führt dann für die bisher erörterte Form der „Cluster“-theorie zu gewissen Schwierigkeiten, wenn ein Instabilwerden des „Clusters“ durch die Reaktion vorauszusehen und ein Einfluß der Lebensdauer trotzdem nicht nachzuweisen ist.

Allerdings ist in der von LIND stets vertretenen und von LIVINGSTONE auch ausführlicher erörterten Form der „Cluster“-theorie die besprochene Annahme einer aktivierenden Wirkung der Ionen während ihrer Lebensdauer nicht enthalten. Vielmehr erfolgt hier nur die Aktivierung bei der Rekombination zweier Ionen durch die dabei freiwerdende Energie. Wenn man als Aktivierungswärme die bei thermischer oder photochemischer Anregung beobachteten Werte zugrunde legt, so beträgt die Ausnutzung der potentiellen Energie des Ionenpaares zu einer Anregung in diesem Sinne beim Chlorknallgas etwa 50 %<sup>1)</sup> und beim Jodwasserstoffzerfall<sup>2)</sup> der Größenordnung nach ebensoviel. Ganz abweichend davon beträgt sie bei der Wasserdampfzersetzung<sup>3)</sup> anscheinend weniger als 1 %. Schon die Verschiedenheit dieser Zahlen legt die Vermutung nahe, daß der aktivierende Prozeß im einzelnen verschiedenartig verläuft.

LIVINGSTONE unterscheidet drei Fälle der Reaktionsanregung durch Ionenrekombination. Von denen bedarf der eine Fall, nämlich der der Kettenreaktion, hier keiner näheren Erörterung. Wenn näm-

<sup>1)</sup> Der genaue Wert ändert sich, je nachdem, ob man einem Ionenpaar ein bis zwei Anregungsakte (LIND und LIVINGSTONE, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 593 oder zwei bis vier Anregungsakte zuschreibt. PORTER, BARDWELL und LIND, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 2603 und GÜNTHER und HOLM, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 407. <sup>2)</sup> P. GÜNTHER und H. LEICHTER, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 443

<sup>3)</sup> Abgeleitet aus Feststellungen von W. DUANE und O. SCHEUER, Le Radium 10 (1913) 33. Aus vorläufig nicht verständlichen Gründen ist die chemische  $\alpha$ -Strahlenempfindlichkeit hier stark vom Aggregatzustand abhängig. Für Eis ist sie etwa ebenso klein, für flüssiges Wasser aber etwa zwanzigmal größer. Die chemische Röntgenstrahlenempfindlichkeit von Wasser ist nach Versuchen von O. RISSI jedenfalls extrem gering (Z. physik. Chem. (A) 140 (1929) 133). Die Zersetzungsreaktion ist in keinem Falle einfach. Zur Erklärung der Bedeutung des Aggregatzustandes sind zur Zeit Versuche über die Röntgenempfindlichkeit des Jodwasserstoffes in den drei Aggregatzuständen im Gang.



h der Umsatz infolge des Kettenmechanismus sehr weit über den „cluster“ in den Gasraum hinausgreift und für jeden Kettenträger innerhalb und außerhalb des „Clusters“ das gleiche Verhalten zu erwarten ist, so verwischt sich im Ergebnis des Vorganges die Alternative, ob zum Zustandekommen eines Kettenanfanges eine Molekülauführung um das Ion oder nur eine Begegnung des Ions mit einem zureichenden Molekül erforderlich war. Nur die erste Annahme entfällt die „Cluster“-theorie.

Am weitesten ausgebildet und bis zur rechnerischen Erfassung eines Einzelfalles durchgeführt ist diejenige Vorstellung von der Bedeutung der „Cluster“, nach der sich die Rekombinationsenergie einfach als Wärme auf die nächste Umgebung des Neutralisationsaktes verteilt. Aus dem Zusammentritt zweier Ionen mit ihren „Clustern“ soll also ein richtiger Molekülhaufen entstehen, dessen großer Energieinhalt so verteilt sein soll, daß er als Wärme betrachtet werden kann („centre thermique“). Die Anzahl der Moleküle in einem solchen Haufen kann allerdings schon auf Grund rein physikalischer Überlegungen (vgl. S. 6) nur klein sein, und bei der quantitativen Durchführung der Theorie im Falle des Bromwasserstoffes kommt für nur der Wert 8 heraus. LIVINGSTONE<sup>1)</sup> rechtfertigt die thermodynamische Betrachtungsweise mit dem Hinweis, daß die Rekombinationsakte selber ja sehr häufig seien.

Von LIVINGSTONE werden nun zwei Unterfälle unterschieden, die sofern recht weit voneinander abweichen, als die Frage nach der Nützlichkeit der thermodynamischen Betrachtungsweise nur für den einen praktisch bedeutungsvoll ist und für den anderen nicht. Der letztere Fall liegt vor, wenn die mögliche chemische Reaktion so endotherm ist, daß auch bei hohen Temperaturen das Gleichgewicht praktisch ganz auf einer Seite liegt, so daß selbst grundsätzlich erhebliche Abweichungen von einer thermodynamischen Gleichgewichtslage praktisch nicht in Erscheinung treten. Das Problem ist dann auf die chemische Kinetik beschränkt und läuft auf die Frage hinaus, wie viel Anregungen zustande kommen und wieviel Umsetzungen bewirkt werden, wobei sich alles innerhalb des Haufens der vorher in „Clustern“ versammelten Moleküle abspielt. Das Hineinrücken der „Cluster“ in den chemischen Effekt besteht dann darin, daß die durch Dipolmoment und Polarisierbarkeiten bestimmten

<sup>1)</sup> R. LIVINGSTONE, Bull. Soc. chim. Belgique 45 (1936) 339.

Molekülkonzentrationen in den „Clustern“ in den Haufen eingehen. LIVINGSTONE behandelt unter diesem Gesichtspunkt — wenn auch ohne zahlenmäßige Präzisierungen — die Wasserbildung und die Bildung von Kohlendioxyd durch Oxydation von Kohlenoxyd.

Die verhältnismäßig vollständigste Durchführung hat die thermodynamische Auffassung der Ionenwirkung für den Fall einer Reaktion von geringer Wärmetönung gefunden, nämlich für die Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff. Experimentell stellten LIND und LIVINGSTONE<sup>1)</sup> hier abweichend von den Befunden in vielen anderen Fällen eine starke Abhängigkeit der chemischen Ionenausbeute ( $M/N$ ) von der Zusammensetzung des Gasgemisches und also auch vom Stadium der Reaktion fest. Aus dem Umstand, daß hier eine Reaktion mit geringer Wärmetönung vorliegt, ergab sich dann in der Hypothese einer Gleichgewichtseinstellung ein Ausweg für die Deutung der Befunde.

Um diese Überlegungen mit den experimentellen Feststellungen von LIND und LIVINGSTONE quantitativ in Übereinstimmung zu bringen, müssen allerdings in den „Clustern“ vor der Reaktion andere Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Molekülararten angenommen werden, als sie sich aus den Polarisierbarkeiten der Moleküle errechnen, und auch die Berücksichtigung VAN DER WAALSScher Kräfte reicht zur Behebung der Diskrepanz nicht aus. LIVINGSTONE führt daher die Möglichkeit ein, daß der Ionen „cluster“ während seiner Lebensdauer nicht die Zeit fände, sich mit dem umgebenden Gas ins Gleichgewicht zu setzen. Hiergegen ist ein experimenteller Einwand zu erheben. Dann müßte nämlich wahrscheinlich bei einer großen Verlängerung der Lebensdauer<sup>2)</sup> sich eine stabilere Zusammensetzung einstellen und somit wiederum, wie schon früher von anderen Überlegungen ausgehend erörtert wurde, der chemische Effekt sich mit der Lebensdauer der Ionen verändern. Nach dieser Auffassung wäre das sogar auch in solchen Fällen möglich, bei denen das Endprodukt der Reaktion elektrostatisch fester zu binden ist. Nach der schon genannten Untersuchung von GÜNTHER

<sup>1)</sup> S. C. LIND und R. LIVINGSTONE, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 612. Vorher hatte schon LIND (Le Radium **8** (1911) 289) für ein stöchiometrisches Gemisch von Bromdampf und Wasserstoff die Ionenausbeute bestimmt und R. GILBERT (Bull. Soc. chim. Belgique **39** (1930) 503) deren Abhängigkeit von den Konzentrationen entdeckt. <sup>2)</sup> Ein Ion erleidet während seiner Lebensdauer  $10^3$  bis  $10^5$  Zusammenstöße (vgl. R. LIVINGSTONE, loc. cit.).

und HOLZAPFEL besteht aber kein Einfluß der Lebensdauer auf die chemische Wirksamkeit, und zwar auch nicht im Falle der Ammoniakzersetzung<sup>1)</sup>, den LIVINGSTONE ausdrücklich als dem der Bromwasserstoffzersetzung ähnlich betrachtet. Schließlich liegen sogar bei der Bromwasserstoffbildung selbst Versuche mit sehr viel langlebigeren anregenden Ionen vor als mit denen, die beim Ionisieren mit  $\alpha$ -Strahlen entstehen. Die Versuche von GÜNTHER und LEICHTER<sup>2)</sup> über die Anregung dieser Reaktion mit Röntgenstrahlen stimmen mit denen von LIND und LIVINGSTONE besser überein, als daß hier für einen Einfluß der Langlebigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen ein erheblicher Spielraum gegeben wäre. Nimmt man aber an, daß ein einmal zufällig gebildeter „Cluster“ gar nicht der Gleichgewichtszusammensetzung zustrebt, sondern durch eine hohe Aktivierungswärme des Platzwechsels vor Veränderungen geschützt ist, so wäre seine Zusammensetzung eben durch Begegnungswahrscheinlichkeiten bestimmt. Das müßte die chemische Ionenausbeute dann auch sein, und damit versagt die Theorie als Erklärung gerade für die vielen typischen Fälle, bei denen die chemische Ionenausbeute nicht oder nur wenig von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe abhängig ist.

Wenn nun aber auch in dieser Weise gegen die thermodynamische Fortentwicklung der ionenchemischen „Cluster“-theorie Einwände zu erheben sind, so wird deren Grundgedanke in der früher dargelegten Form in seiner ganzen Allgemeinheit doch von solchen Einwendungen nicht berührt. Ein systematischer Vorteil der „Cluster“-theorie kann darin gesehen werden, daß sie die sehr große Anzahl der bekannten ionenchemischen Reaktionen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu verstehen sucht und den entscheidenden Einfluß gerade dem spezifischen Vermögen der Ionen, nämlich ihrer elektrostatischen Anziehungskraft, zuschreibt.

#### Andersartige Deutungen der chemischen Ionenwirkung.

Von den anderen Versuchen, zu einem Verständnis der chemischen Wirkungen zu gelangen, die die Ionisierungsvorgänge immer begleiten, ist keiner von so umfassend einheitlicher Art wie die „Cluster“-theorie von LIND. Diese ist aus den schon früher (S. 3) dargelegten Überlegungen am stärksten der Kritik ausgesetzt, wenn man auch die chemischen Reaktionen in Gasentladungen ausschließlich unter ihrem

<sup>1)</sup> P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 211.

<sup>2)</sup> P. GÜNTHER und H. LEICHTER, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 443.

Blickwinkel, also ausschließlich als chemische Wirkungen von Ionen, verstehen will<sup>1)</sup>. Von LUNT und von LUNT und EMELEUS<sup>2)</sup> ist noch auf einen besonderen Grund hingewiesen worden, der das Zustandekommen chemischer Ionenwirkungen in Gasentladungen erschwert. Dieser Grund ergibt sich aus quantentheoretischen Erwägungen.

Die Übertragbarkeit der Rekombinationsenergie auf ein anzu-regendes Molekül muß grundsätzlich quantentheoretischen Einschränkungen unterliegen, worauf in den Überlegungen von LIND und LIVINGSTONE niemals Rücksicht genommen wird. Nun wird diese Beschränkung allerdings bei der Neutralisation zweier Molekülonen, die jedes für sich mehrere Freiheitsgrade haben, ohne Bedeutung sein, so daß ein Vorgang von der Form  $AB^+ + CD^- = AB + CD$  leicht zur Bildung angeregter Moleküle führen und so eine chemische Reaktion zur Folge haben kann. Diese wird je nach der besonderen Lage des Falles auf die durch Neutralisation entstehenden Moleküle beschränkt bleiben oder auch weiter um sich greifen. Bei Ionisierungen im feldfreien Raum und bei hohen Gasdrucken, also unter den Bedingungen der  $\alpha$ - und Röntgenstrahlenversuche, ist auch damit zu rechnen, daß ebenso viel negative wie positive Molekülonen vorhanden sind, da die primär entstandenen freien Elektronen immer Gelegenheit zu einer Anlagerung haben werden. Für diese Versuchsbedingungen haben also die quantentheoretischen Beschränkungen geringe oder praktisch gar keine Bedeutung.

In der Gasentladung hingegen stehen den positiven Ionen freie Elektronen in verhältnismäßig hoher Konzentration gegenüber, und deren Rekombination mit den Ionen ist unter den dort herrschenden Bedingungen äußerst selten. Die Möglichkeit, daß die dabei freiwerdende Energie zur chemischen Anregung bei dem entstehenden Molekül oder den Nachbarmolekülen führt, ist auch noch an das Vorliegen von Resonanzen geknüpft. Wegen seiner Seltenheit in der Gasentladung ist dieser Rekombinationsmechanismus für die Erzeugung eines chemischen Umsatzes niemals leistungsfähig. Eine andere Möglichkeit der Aktivierung ist in den Umladevorgängen der Form  $AB^+ + CD = AB + CD^+$  enthalten, wobei dann eines der beteiligten Moleküle zerfallen könnte, was einer chemischen Reaktivität

1) Über synthetische chemische Reaktionen in Gasentladungen vgl. die Zusammenstellung von P. W. SCHENK, Z. angew. Ch. **50** (1937) 535. 2) R. W. LUNT Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1691. R. W. LUNT und K. G. EMELEUS, Nature **137** (1936) 404.



es Ions selbst entspräche. Aber ein solcher Aktivierungsmechanismus kann nur ergiebig sein, wenn die besondere Bedingung<sup>1)</sup> erfüllt ist, daß die Ionisierungsspannungen der umladenden Ionen nahe anachbart sind, und wenn weiterhin genügend viele Stöße zwischen den Ionen und den Molekülen erfolgen. Die Einwände LUNTS schließen es keinesfalls aus, in bestimmten Fällen einen chemischen Umsatz auf die Wirksamkeit von Ionen zurückzuführen — wofür ja nach eindeutig die auf S. 2 und 3 erwähnten Versuche sprechen —, aber sie verneinen die Zulässigkeit dieser Annahme als eines ganz allgemeinen Erklärungsprinzips für alle chemischen Wirkungen, die als Begleiterscheinungen bei Ionisierungsvorgängen auftreten, und zwar insbesondere für die Bedingungen in der Gasentladung. Für Deutung steht in diesem Falle immer die Zurückführung auf die angeregten Zustände offen, die durch Stoß von Ionen und Elektronen chemisch erzeugt werden.

Diese Möglichkeit, die chemische Anregung neben den Ionisierungsprozessen ohne ursächliche Verknüpfung mit ihnen sich abspielen zu lassen, liegt grundsätzlich ebenfalls beim Ionisieren mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen vor. Denn wie jetzt schon für viele verschiedene Gase bewiesen ist, verlieren  $\alpha$ -Teilchen und auch  $\beta$ -Teilchen (Sekundärelektronen von Röntgenstrahlen) zur Erzeugung eines Ionenpaares nicht einfach den dazu gehörigen Energiebetrag, sondern etwa das Doppelte davon. Bezüglich solcher direkten Anregungsvorgänge ohne Ionen als Zwischenglieder kann die Frage nach der etwaigen Bedeutung von „Clustern“ natürlich nicht sinnvoll gestellt werden. Schließlich besteht auch die Möglichkeit, daß die beiden Reaktionsmechanismen nebeneinander verlaufen, daß also die ionisierende Korpuskularstrahlung neben den eigentlich ionenchemischen Effekten auch durch nicht ionisierende Stöße chemische Anregungen bewirkt.

Neben den allgemein gehaltenen Einwendungen LUNTS ist im letzten Jahre noch eine positive Deutung zweier Sonderfälle ionenchemischer Wirkungen in der Literatur erschienen, nämlich eine bis ins einzelne gehende Erklärung der para-ortho-Wasserstoffumwandlung und damit gedanklich verbunden eine neue Erklärung gerade der Versuche von LIND und LIVINGSTONE über die Bildung von Parawasserstoff. EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR<sup>2)</sup> gehen dabei von einer genauen Analyse der Wirkung der  $\alpha$ -Teilchen auf die ge-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu KALLMANN u. ROSEN, Z. Physik **64** (1930) 806.    <sup>2)</sup> H. EYRING, O. HIRSCHFELDER und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **4** (1936) 571.

stoßen Moleküle aus und ferner von den anderweitig bekannte kinetischen Eigentümlichkeiten des Reaktionsverlaufes. Die Behandlung erfaßt streng die Elementarprozesse und nirgends treten statistische Gleichgewichtsbetrachtungen auf.

Als wesentlich für das Verständnis erweist sich die theoretisch und experimentell begründete Erkenntnis, daß die Wechselwirkung von  $\alpha$ -Teilchen und  $H_2$ -Molekülen über einen Ionisierungsvorgang hinweg zur Bildung von  $H$ -Atomen führt, und außerdem können solche  $H$ -Atome natürlich auch noch nebenher durch nichtionisierende Stöße entstehen. An den Nachweis der  $H$ -Atome knüpft dann zunächst auf Grund der bekannten Reaktion



die Deutung der ionenchemischen para-Wasserstoffumwandlung an, die von CAPRON<sup>1)</sup> experimentell untersucht worden ist. Auch in der Kinetik der Bromwasserstoffbildung spielen  $H$ -Atome eine bedeutende Rolle. Der Nachweis der ionenchemischen Bildung von  $H$ -Atomen eröffnet also auch im Falle der Bromwasserstoffbildung einen Zugang zu einer kinetischen Deutung<sup>2)</sup>.

Die „Cluster“-bildung, die auch in diesen Gasgemischen zweifellos stattfindet, hat nach dieser Auffassung für die ionenchemische Reaktion keine Bedeutung oder höchstens die untergeordnete, daß sie gewisse Aktivierungswärmen etwas verändert. Diese Deutung von EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR hat den Vorteil, daß sie die Besonderheiten der ionenchemischen Bromwasserstoffbildung mit ganz unabhängigen Einzelbeobachtungen massenspektroskopischer Art über Ionisierungs- und Umladeakte und mit chemisch-kinetischen Feststellungen zu einer geschlossenen Theorie verknüpft, ohne daß weitere unsichere Annahmen als Bindeglieder benötigt werden. Insofern erscheint diese Deutungsweise überzeugender als die von LINCOLN und LIVINGSTONE vertretene, die an der Hand fragwürdiger Modellvorstellungen thermodynamische Grundsätze zur Erklärung heranzieht.

Im Anschluß an diese Betrachtungen ist es nun möglich, auch den schon erwähnten Versuchen von GÜNTHER und HOLM eine andere und besser befriedigende Deutung zu geben als die auf die „Cluster“-theorie gestützte, die damals versucht wurde. GÜNTHER und HOLM

<sup>1)</sup> CAPRON, Ann. Soc. Sci. Bruxelles 55 (1935) 222      <sup>2)</sup> H. EYRING, J. C. HIRSCHFELDER, H. S. TAYLOR, loc. cit.      <sup>3)</sup> P. GÜNTHER und K. HOLM, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 407.

ßen einzelne positive Stickstoffmolekülonen  $N_2^+$  in Chlorknallgas auftreten und beobachteten unter Hinzuziehung von Kettenlängenstimmungen, daß die anregende Wirkung eines Ions etwa der Wirkung von 2·5 Lichtquanten gleichwertig war. Dabei konnte die Genauigkeit dieses Wertes nicht groß sein. Nun ist hierbei die folgende Umladung sehr wahrscheinlich<sup>1)</sup>:



die sich dann die zur Bildung von  $H$ -Atomen führende Umladung schließen muß



Das  $H$ -Atom beginnt eine Reaktionskette, und damit ist die von GÜNTHER und HOLM aus einer Beobachtung über die Beweglichkeit von Ionen erschlossene Vermutung, daß das Ion schon während seiner Lebensdauer aktivierend wirke, begründet, denn der Ionencharakter bleibt ja während dieses Umladeprozesses erhalten. Nach EYRING, KIRSCHFELDER und TAYLOR liefert ein  $H_3^+$ -Ion bei der Neutralisation bis 3  $H$ -Atome. Nimmt man die letztere Zahl an, so würden je ein Ion im ganzen vier einzelne Atome entstehen, und das wäre dann äquivalent der dissoziierenden Kraft von zwei Lichtquanten, in befriedigender Übereinstimmung mit den Versuchen. Dabei muß man allerdings annehmen, daß die durch Neutralisation von  $H_3^+$  an der Kathode entstehenden  $H$ -Atome sich infolge der dabei freigesetzten großen Energie nicht so indifferent verhalten wie neutrale Atome, die durch Diffusion an eine Wand gelangen. Die auch zu erklärende Reaktion<sup>2)</sup>



die weniger  $H$ -Atome und somit eine kleinere Ionenausbeute liefern würde, ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

Von GÜNTHER und HOLM wurde auch ein Umsatz im Chlorknallgas gefunden, wenn die Ionen erzeugende Glimmspitze negativ war. Bei der starken Elektronenaffinität des Chlors ein Übergang der negativen Ladung zum Chlor sehr wahrscheinlich ist, so kann die

<sup>1)</sup> Die Ionisierungsarbeit von  $N_2^+$  ist angenommen zu 15·65 eV (TATE-SMITH und VAUGHEN, Physic. Rev. (2) 43 (1933) 1054) und die Ionisierungsarbeit von  $H_2^+$  zu 15·37 eV (BLEAKNEY, Physic. Rev. (2) 40 (1932) 496). <sup>2)</sup> Hierbei ist auf die spektroskopischen Befunde nach der Tabelle in GRIMSEHL'S Lehrbuch der Physik (6. Aufl., Leipzig 1934) S. 275 angenommen:

$$Cl = Cl^+ + e - 300 \text{ kcal}.$$

Bildung von Chloratomen und damit der Beginn von Ketten erfolgen nach der Gleichung<sup>1)</sup>:



Das ergäbe einen geringeren Umsatz, als er bei der Einführung positiver Ionen auftritt, doch steht das bei der mäßigen Genauigkeit gerade dieser Versuche mit ihnen nicht im Widerspruch.

Diese Erklärung reicht aber nicht hin für die Versuche von GÜNTHER und COHN, bei denen sich die Glimmspitze unmittelbar im Chlorstrom befand, und Chloratome von dort nachgewiesenermaßen nicht in den Raum der Vermischung mit Wasserstoff hinaufgelangen konnten. Nun ergaben aber die Versuche in diesen noch wenig entwickelten Apparatur in jedem Falle beträchtlich zu hohe  $M/V$  Werte, was in einer unvollständigen Zählung der Ionen (vgl. GÜNTHER und HOLM loc. cit.) und wohl auch in gelegentlichen Stoßanregungen wegen des Auftretens zu hoher Potentiale an den Gefäßwänden begründet sein könnte. Für die Erörterung einer ins einzelne gehenden ionenchemischen Deutung reichen diese ersten Chlorknallgasversuche mit von außen eingeführten Ionen nicht hin.

Die Erklärung der ionenchemischen Zersetzung des Bromwasserstoffes durch EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR läßt schließlich auch eine mögliche Deutung für den schon vorher erwähnten Befund von DUANE und SCHEUER<sup>2)</sup> erkennen, wonach die Ionenausbeute bei der  $\alpha$ -Strahlenzersetzung von Wasserdampf extrem niedrig ist. Alle Ionen, die aus Wasser unter Zerfall des Moleküls entstehen können ( $H^+$  oder  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  und  $O^{2-}$ ), sind aus der elektrolytischen Dissoziation des flüssigen Wassers bekannt. Sie vermögen weder durch Umladungseffekte noch durch Rekombination eine Zersetzung des Wassers herbeizuführen. Nun hat es sich im Falle der Bromwasserstoffbildung gezeigt, daß bei der Wechselwirkung von  $\alpha$ -Teilchen mit Wasserstoffmolekülen auch unmittelbar durch Stöße ohne die Bildung von Ionen eine Aktivierung erfolgt. Es verläuft neben der eigentlich ionenchemischen Reaktion noch eine andersartige. Vielleicht liegt bei der Zersetzung von Wasserdampf durch  $\alpha$ -Strahlen der Fall vor, daß lediglich eine Reaktion von der letzteren Art zur Auswirkung kommt, was dann beim Vergleich des Umsatzes mit der Ionisierungsakten als eine extrem niedrige Ionenausbeute erscheinen muß. Allerdings ist hiermit noch keine Deutung für den weiteren Befund von DUANE und SCHEUER gegeben, daß die  $\alpha$ -Strahlenempfindlichkeit des flüssigen Wassers erheblich höher ist als die de

<sup>1)</sup> Wenn  $\text{Cl} + e^- = \text{Cl}^- + 86.9 \text{ kcal}$  und  $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + 57.0 \text{ kcal}$  angenommen wird.

<sup>2)</sup> DUANE und SCHEUER, loc. cit.



Wasserdampfes. Dies kann mit der Lebensdauer gewisser aktiver Zustände in einer vorläufig nicht übersehbaren Weise zusammenhängen.

### Bedeutung der Ionen bei der Funkenzündung von Gasgemischen.

In einem Falle ist die Frage nach der chemischen Wirksamkeit der Ionen von technischem Interesse. Im Explosionsmotor werden explosive Gasgemische durch elektrische Funken gezündet, und YUMOTO<sup>1)</sup> hat Versuche über die Zündkraft von Funken im Zusammenhang mit ihrem Spektrum angestellt. Er fand, daß bei annähernd gleicher Energie der Entladung es für die Zündung günstig ist, wenn das eigentliche Funkenspektrum — also das Spektrum der ionisierten Gase — nur schwach hervortritt, so daß also das Vorhandensein hoher Konzentrationen von Ionen für die Zündkraft des Funkens nicht vorteilhaft zu sein scheint.

Es läßt sich nun durch eine einfache Überlegung zeigen, daß im Falle solcher Zündvorgänge die chemische Aktivität der Ionen gar keine Bedeutung haben kann. Der Betrag der durch ein Ionenpaar dargestellten potentiellen Energie ist größenordnungsmäßig 10 bis 100 eV. Ganz außerordentlich viel größer ist aber der Energiebetrag, den die beiden Partner eines Ionenpaares zusammen aus dem Felde aufnehmen, wenn sie die Funkenstrecke bis zur Entladung an den Elektroden durchlaufen. Diese Energie erscheint nach dem Ablauf von Stoßprozessen als Erwärmung der Gasmasse und bewirkt so unmittelbar thermische Anregungen. Es ist verständlich, daß dieser große Energiebetrag selbst bei vergleichsweise schlechter Ausnutzung im Sinne der Reaktionsanregung viel bedeutungsvoller ist als die mögliche Aktivierung durch die Ionen.

Der Befund von YUMOTO, daß das Auftreten einer hohen Ionenkonzentration für die Zündwirkung einer Entladung vergleichsweise ungünstig ist, kann folgendermaßen erklärt werden. Jede explosive Reaktion ist eine Kettenreaktion, und die Zündung durch den Funken besteht darin, daß eine genügende Anzahl von aktiven Zentren durch die Oberfläche des Funkens in das Gasgemisch hindiffundiert. Nun dauert der nicht kondensierte Funke infolge seiner kleineren Stromstärke in ihm länger als der kondensierte. Je länger der Funke besteht, um so größer ist die Aussicht, daß jene Diffusion in ausreichendem Maße stattfindet. Die verschiedenen Zu-

<sup>1)</sup> K. YUMOTO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 21 (1933) 254.

stände im Innern des Funkens, wo selbstverständlich immer Reaktion erfolgt — im Falle der kondensierten und der nicht kondensierten Entladung —, sind von geringerer Bedeutung als die Unterschiede in der Funkendauer. Die Lebensdauer der aktiven Zentren ist immer kurz gegenüber der Funkendauer, so daß ihre kontinuierliche Nacherzeugung während längerer Zeit für ihren Austritt aus der Oberfläche günstiger ist als ihre zeitlich enger begrenzte Erzeugung in höherer Konzentration im Innern des Funkens, wo sie für die Zündung nicht wirksam werden können.

### Der Zerfall von Azomethan unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen.

Das Verhalten der Bromwasserstoffbildung ist insofern nicht typisch für eine ionenchemische Reaktion, als hier die starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches besteht, die dem komplizierten Verlauf entspricht, den die Reaktion auch bei andersartiger Anregung nimmt. Um in bestimmter Weise zu prüfen, welche Bedeutung die „Cluster“ für die ionenchemische Anregung haben, erschien ein typisch einfaches Beispiel geeignet. Die im folgenden beschriebenen Versuche waren schon begonnen, als die Arbeit von EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR erschien. Bei dem neu zu untersuchenden Beispiel sollte

1. der Zusammenhang zwischen der Zahl der Anregungsakte und dem Umsatz möglichst einfach sein, also etwa eine nach der ersten Ordnung verlaufende Zerfallsreaktion eines einheitlichen Körpers, und
2. eine einfache Berechnung der Zusammensetzung der „Cluster“ und somit ein Vergleich von deren Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen mit dem jeweiligen Verlauf der Reaktion möglich sein.

So wurde der Zerfall von Azomethan gewählt, der bei thermischer Anregung unter sehr verschiedenen Drucken streng nach der ersten Ordnung verläuft und auch photochemisch gründlich untersucht worden ist. Die Polarisierbarkeit des Azomethans, die zur Berechnung der „Cluster“ bekannt sein muß, ist für Azomethan in Heptanlösung ermittelt. Dem Azomethan wurde als Fremdgas Xenon zugesetzt, um

1. die Bedingungen der Zersetzung verändern zu können,
2. die Zusammensetzung des „Clusters“ zu variieren, und zwar in berechenbarer Weise, da auch die Dielektrizitätskonstante des Xenons bekannt ist,
3. die Ionisierung durch Röntgenstrahlen bewirken zu können auf Grund der starken Röntgenabsorption des Xenons.

Das bestrahlte Reaktionsgefäß war gleichzeitig die Kompressionskugel eines MACLEOD-Manometers. Zur Analyse wurden Xenon, Ethan und Azomethan und was etwa sonst noch an schwerflüchtigen Gasen entstanden war, in einer besonderen Falle ausgefroren. Der verbleibende geringe Stickstoffdruck wurde nach der Kompression in der Meßkapillare gemessen und diente als Maß für den erzielten Umsatz. Das Azomethan allein absorbierte die angewandte Röntgenstrahlung praktisch nicht und zeigte demgemäß ohne Xenonzusatz auch bei langdauernder Bestrahlung keine Zersetzung. Die absorbierte Energie war also durch den eingefüllten Xenondruck bestimmt und unabhängig von der zugegebenen Azomethanmenge.

### Versuchsanordnung.

Die Röntgenröhre war eine strahlengeschützte Metallixröhre (C. H. F. Müller). Betriebsdaten: 85 kV, 5 bis 6 mA; Belichtungsdauer: 3 bis 5 Stunden. Filter 5 mm Aluminium. Die Konstanz der wirksamen Strahlung wurde während aller Versuche einer zu vergleichenden Reihe mit einem Wulf-Ionometer von Stunde zu Stunde kontrolliert.

Das Azomethan wurde nach der Vorschrift von THIELE<sup>1)</sup> und RAMSPERGER<sup>2)</sup> hergestellt. Das dazu erforderliche Diformylhydrazin wurde nach der Vorschrift von SCHÖFER und SCHWAN<sup>3)</sup> gewonnen. Das Xenon wurde, mit wenig Krypton unversehrt, von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen (Höllriegelskreuth) erhalten. Durch mehrmaliges Kondensieren und Absaugen mit einer Quecksilberpumpe wurde es vollständig gereinigt.

Die Bestrahlungsapparatur bestand aus Glas, das durchgängig verschmolzen war. Alle Ventile waren BODENSTEIN-Ventile, die im Hinblick darauf, daß die entscheidende Umsatzmessung eine Druckmessung in einem MACLEOD-Vakuum war, einzeln sorgfältig auf Dichtigkeit geprüft worden waren. Die Apparatur gestattete die fast verlustlose Wiedergewinnung des Xenons.

Die Fülldrucke in der Bestrahlungskugel (6 cm Durchmesser) bei der Höhe von 100 bis 500 mm Gesamtdruck wurden mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Mit der MACLEOD-Kugel war eine hochgelegene Ausfrierfalle von geringem Rauminhalt verbunden, wobei das Verbindungsrohr in das Quecksilbersteigrohr kurz vor dessen Eintritt in die MACLEOD-Kugel mündete. Die Einstellung eines konstanten Enddruckes nach der Kühlung der Falle trat nach etwa 1 Stunde ein. Die Gasentwicklung in der MACLEOD-Kugel in-

<sup>1)</sup> THIELE, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909) 2575.    <sup>2)</sup> RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 913.    <sup>3)</sup> G. SCHÖFER und N. SCHWAN, J. prakt. Chem. **51** (1895) 180.

folge der Bestrahlung konnte 0.1 bis 1 mm betragen. Davon war aber die Hälfte Äthan, das mit ausgefroren wurde und dann einen so niedrigen Sättigungsdruck hatte (bei 90° abs. etwa 0.01 mm), daß er neben dem Stickstoffdruck vernachlässigt werden konnte. Bei jedem einzelnen Versuch wurde nach dem Einfüllen die Kondensation vorgenommen und das Nichtvorhandensein eines in Betracht kommenden Druckes vor der Bestrahlung festgestellt. Nach der Verflüchtigung wurde die Gasfüllung auch noch mehrere Stunden sich selbst überlassen und durch erneutes Kondensieren dann auf geprüft, ob irgendeine Dunkelreaktion vorhanden war. Hierbei zeigte sich niemals ein Effekt. Die nach den Bestrahlungen in MacLeod zu messenden Höhendifferenzen der Quecksilbersäule betrugen etwa 15 bis 150 mm.

Für die Anwendbarkeit der Methode war es von entscheidender Bedeutung, ob ein erheblicher Teil der geringen Stickstoffmenge vor den sehr verschieden großen Mengen des Kondensats durch Absorption oder Adsorption mit niedergeschlagen wurde. Zu diesem Zweck wurden in zwei Versuchen Luftmengen von ähnlicher Geringfügigkeit wie die zu erwartenden Stickstoffmengen in den Apparat eingefüllt und dann mit wechselnden großen Mengen von Azomethan und Xenon vermischt. Der Druck im MACLEOD-Manometer änderte sich nach dem Kondensieren der schwer flüchtigen Stoffe praktisch nicht gegenüber dem Einfülldruck der Luft, womit das Ausbleiben einer Absorption oder Adsorption des permanenten Gases an den Kondensat erwiesen war.

### Versuchsergebnisse.

Es wurden zwei Gruppen von Versuchen angestellt. Bei den Reihen der ersten Gruppe (Fig. 1 und 2) wurde der Xenondruck konstant gehalten (100, 200, 250, 350 mm) und der Azomethandruck verändert, und in der zweiten Versuchsreihe (Fig. 3 und 4) wurde der Azomethandruck konstant gehalten (30 bzw. 60 mm) und der Xenondruck verändert. Die Ergebnisse der Versuche werden nur in Kurvenform wiedergegeben, weil es vorläufig nur auf den Gang der chemischen Ausbeuten mit den Konzentrationsveränderungen und nicht auf deren Absolutwerte ankommt. Die Ordinate stellt einfach die am MACLEOD-Manometer gemessene Höhendifferenz dar (reduziert auf 3 Stunden Belichtungszeit) und ist somit proportional der chemischen Ausbeute. Die verschiedenen Versuchsreihen dürfen in bezug auf die Absolutwerte der Ausbeuten nicht miteinander ver-



gehalten werden, weil die Intensität der Röntgenstrahlung nur innerhalb der einzelnen Versuchsreihen gleich gehalten werden konnte. Die Röntgenröhre mußte einmal wegen Abnutzung ausgewechselt werden, was dann bei gleichen Betriebsbedingungen andere Intensitäten ergab.

Für die Kurven I bis IV ist folgendes charakteristisch:

1. Von gewissen Azomethandrukken an aufwärts verläuft die Kurve praktisch parallel zur Abszissenachse, was besonders an Kurve I erkennbar ist. Dort ändert sich der Umsatz fast gar nicht mehr, wenn bei gleichbleibendem Xenon-

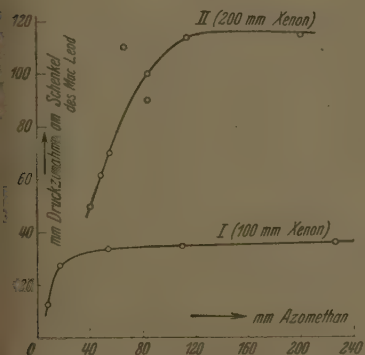


Fig. 1. Stickstoffentwicklung nach 3 Stunden Belichtungszeit.

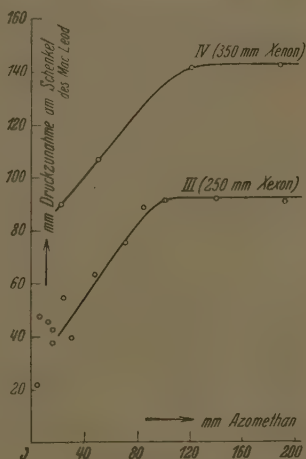


Fig. 2. Stickstoffentwicklung nach 3 Stunden Belichtungszeit.

gehalt der Azomethandruck von etwa 50 mm auf etwa 230 mm erhöht wird. Das ist das typische, bei einfachen ionenchemischen Reaktionen häufig beobachtete Verhalten. Es ist nicht zweifelhaft, daß auch die anderen Kurven bei entsprechender Fortsetzung den gleichen Verlauf nehmen würden.

2. Von einem gewissen Azomethandruck an abwärts tritt immer ein ziemlich steiler Abfall der chemischen Ausbeute ein, während die absorbierte Röntgenenergie infolge des auf jeder einzelnen Kurve gleichbleibenden Xenondruckes unverändert bleibt. Dieses Absinken der Ausbeute tritt bei um so kleineren Azomethandrukken ein, je kleiner der Xenondruck ist. Der Abfall der Ausbeute erfolgt nicht in Form eines scharfen Knickes, doch kann man auf jeder Kurve ungefähr einen Azomethandruck angeben, bei dem er einsetzt. Der Abfall liegt

bei 100 mm Xenon etwa bei	40 mm Azomethan	2'5:1
„ 200 „ „ „ „	90 „ „	2'2:1
„ 250 „ „ „ „	100 „ „	2'5:1
„ 350 „ „ „ „	120 „ „	2'9:1

Danach liegt der Abfall bei einer Veränderung des Gesamtdruckes von 140 bis 470 mm etwa übereinstimmend bei einem Druckverhältnis von 2'5 zu 1 für Xenon zu Azomethan. Infolge der experimentell schwierigen Bestimmung und der auch von Natur aus nicht scharf ausgeprägten Lage dieses Wendepunktes läßt sich dieses Verhältnis nur ungefähr angeben.

In den geradlinigen horizontalen Kurvenstücken waren die Versuche immer gut reproduzierbar. Es wäre nun von großem Interesse gewesen, den Abfall bis zu möglichst niedrigen Drucken zu verfolgen. Aber es zeigte sich, daß bei niedrigeren Gesamtdrucken (und insbesondere bei sehr geringen Azomethangehalten) stärkere Schwankungen der Druckzunahme auftraten. Am unteren Ende der Kurve II. in Fig. 2 ist das schon erkennbar. Bei noch niedrigeren Drucken nahmen die Schwankungen oft schnell zu und gingen bis über 100%. Dabei lag die Abweichung immer im Sinne einer Vergrößerung des zu erwartenden Wertes. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Wirkung der von der benutzten Hochspannungsanlage herrührenden elektromagnetischen Wechselfelder, durch die in unreproduzierbarer Weise die erzeugten Ionen bei den großen freien Weglängen gelegentlich bis zur Ermöglichung von Stoßionisierung oder Stoßaktivierung beschleunigt wurden. Dann mußte die chemische Ausbeute einer viel größeren Anzahl von Ionenpaaren entsprechen als bei den höheren Drucken. Wenn die Strahlung der Röhre während des Betriebes abgeschirmt wurde, trat auch dann kein chemischer Umsatz ein. Umhüllen des Bestrahlungsgefäßes mit einem metallischen geerdeten Gehäuse, Zuschalten von Kapazitäten in die Hochspannungsleitung oder Parallelschalten eines kleinen Senders brachten die Schwankungen nicht zum Verschwinden, doch ergibt dies bei eingehender Abschätzung der Emissionsmöglichkeit keinen Beweis gegen die angenommene Deutung. Als einmal parallel zu der nachweislich unverändert strahlenden Röhre eine sehr hoch ausgepumpte HADDING-Röhre geschaltet war, stellte sich gerade die erwartete kleine Druckzunahme ein, doch wurde auch hierbei keine genügende Reproduzierbarkeit erreicht. So wurde auf weitere Messungen bei sehr kleinen Drucken verzichtet.

In einer zweiten Gruppe von Versuchen (Fig. 3 und 4) wurde der Azomethandruck konstant gehalten und der Xenondruck verändert. Hierbei änderte sich also die Röntgenabsorption, und wenn die chemische Ausbeute nicht einfach proportional der Absorption war, mußte dies in der graphischen Darstellung als eine Abweichung der chemischen Ausbeuten von der Absorption in Erscheinung treten. In Fig. 3 und 4 entspricht das geradlinige Kurvenstück links unten und die gestrichelte Fortsetzung nach oben der zunehmenden Röntgen-

absorption. Sie verläuft wegen der Geringfügigkeit der Absorption bei kleinen und mittleren Xenondrücken praktisch geradlinig, wie sich aus einer Rechnung mit dem Absorptionskoeffizienten ergibt. Die chemische Ausbeute, die in der ausgezogenen Kurve dargestellt ist, bleibt aber hinter der extrapolierten Absorptionskurve zurück, sobald der ansteigende Xenongehalt den vorgegebenen Azomethan-Druck erheblich übersteigt, und zwar tritt die Abweichung übereinstimmend mit den früheren Versuchen wie etwa bei einem Druckverhältnis 2,5 zu 1 für Xenon zu Azomethan auf. Die Versuche der zweiten Gruppe stimmen also mit denen der ersten Gruppe überein.

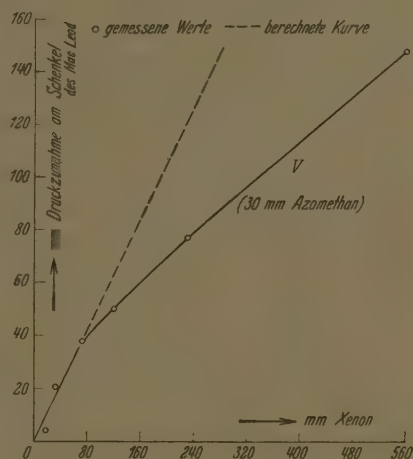


Fig. 3. Nach 3 Stunden Belichtungszeit.

### Röntgenstrahlenabsorption und Ionisierung.

Wenn in den Versuchsreihen der Fig. 1 bis 4 die Ionisierungsstärke<sup>1)</sup> einfach proportional der absorbierten Röntgenenergie und unabhängig vom Verhältnis der Komponenten in dem Gasgemisch wäre, so würden die Kurven unmittelbar den Gang von  $M/N$  mit wechselnden Konzentrationen darstellen. Daß die Absorption des Gasgemisches durch die Azomethanzusätze nicht bemerkbar geändert wird, ist leicht rechnerisch zu ersehen. Es ist nun auch von der Ionisierungsstärke zu erwarten, daß sie sich bei den wechselnden

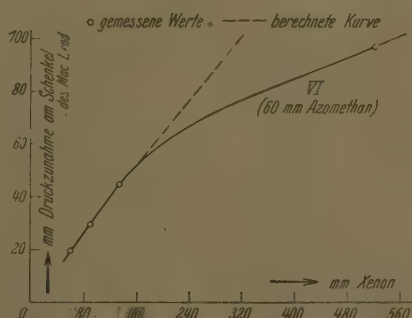


Fig. 4. Nach 3 Stunden Belichtungszeit.

<sup>1)</sup> Anzahl der je Kubikzentimeter je Sekunde erzeugten Ionenpaare.

Azomethangehalten nicht ändert, doch wurde hierzu noch ein besonderer Versuch angestellt.

Die Ionisierungsstärke ist proportional dem Sättigungsstrom, und demgemäß wurden in einer geräumigen Ionisationskammer, die mit 75 mm Xenondruck gefüllt war, Messungen des Sättigungsstromes bei konstanter Einstrahlung vorgenommen, während 5 bis 200 mm Azomethan zugesetzt wurden. Ionisationskammer und Elektrometer wurden sorgfältig in geerdete Metallkästen eingeschlossen, weil durch von der offen verlegten Hochspannungsleitung herrührende Ionenwinde leicht störende Aufladungen verursachte. Es wurde die Abfallszeit eines direkt auf Voltzahlen geeichten Einfadenelektrometers über verschiedene Spannungsgefälle in Sekunden gemessen. Die Versuchsergebnisse sind auszugsweise in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Sättigungsstrom in Xenon und in Gemischen von Xenon mit Azomethan. Xenondruck 150 mm.

Sp. (1345—1150 V)	(1300—1105 V)	(1250—1055 V)	(1200—1005 V)
Reines Xenon			
27.4	28.0	29.0	28.3
27.2	28.0	28.2	29.4
27.2	28.0	28.2	29.2
27.3	28.0	28.4	28.9
+ 5 mm Azomethan			
29.4	29.2	30.8	29.4
28.0	30.0	29.6	30.0
28.0	28.8	29.6	29.0
28.5	29.5	30.0	29.6
+ 30 mm Azomethan			
30.0	26.0	28.2	29.0
26.0	27.6	26.8	27.4
27.0	27.0	26.8	28.0
26.6	27.0	26.8	26.8
26.0	26.0	26.4	27.2
27.1	26.7	27.0	27.7
+ 70 mm Azomethan			
29.2	27.6	30.4	30.4
25.2	25.0	25.8	27.0
25.2	26.4	26.4	26.4
30.2	29.8	30.2	31.0
27.5	27.7	28.2	28.9

<sup>1)</sup> Der zumeist erkennbare geringe Gang der Abfallszeiten mit der angelegten Spannung ist unerheblich, weil es auf den Vergleich der untereinander stehenden Zahlen ankommt. Das geeichte Fadenelektrometer gestattete Messung beträchtlich höherer Spannungen nicht.



Die Sättigungsströme in reinem Xenon stimmen recht genau mit denen überein, die in einem Gemisch aus 150 mm Xenon mit 70 mm Azomethan erhalten werden. Damit sind gerade die Mischungsverhältnisse reproduziert, bei denen in Fig. 1 und 2 die Kurven den Abfall zeigen, und somit ist erwiesen, daß dieser Abfall wirklich eine Abnahme des  $M/N$ -Wertes darstellt und nicht durch eine Verminderung der Ionisation zustande kommt. Als weiterhin ein Azomethandruck von 200 mm zu dem Xenondruck von 150 mm hinzugefügt wurde, fiel der beobachtete Ionisationsstrom allerdings um etwa 20% ab, doch lag dies wahrscheinlich daran, daß bei diesem hohen Gesamtdruck bei den angelegten Spannungen kein Sättigungsstrom mehr eingestellt war.

Daß der Zusatz von Azomethan zum Xenon keinen erkennbaren Einfluß auf die Ionisationsstärke ausübt, bedeutet weiterhin noch, daß ein Sekundärelektron, das durch die Röntgenstrahlung erzeugt worden ist, zur Bildung eines Ionenpaares in Azomethan und in Xenon praktisch gleich viel Energie verliert, und das spricht dafür, daß die wirklichen Ionisierungsspannungen von Xenon und Azomethan nahe beieinander liegen. Die Dimensionen der Ionisierungskammer waren so bemessen, daß die freie Weglänge eines Sekundärelektrons der verwandten Röntgenstrahlen ihnen gegenüber klein war, so daß sicher keine Elektronenenergie an die Wände verloren ging. Die Unterschiede, die in der differentialen Ionisation zwischen Azomethan und Xenon infolge ihres verschiedenen Bremsvermögens gegenüber den Elektronen bestehen müssen, blieben also ohne Bedeutung.

#### Messung der ionenchemischen Ausbeute $M/N$ .

Nachdem die Abhängigkeit des  $M/N$ -Wertes von der Zusammensetzung und dem Gesamtdruck relativ ermittelt worden war, blieb noch die Bestimmung des Absolutwertes nachzuholen. Der Absolutwert sollte in dem geradlinigen Gebiet der Kurven bestimmt werden, wo das Maximum erreicht ist, und demgemäß betrugen die Fülldrucke 297 mm Xenon und 227 mm Azomethan, wodurch dann auch eine genügende Absorption und damit ein genügend großer Umsatz gewährleistet war. Die früher beschriebene Apparatur wurde beibehalten. Der kugelförmige Absorptionskörper befand sich in einem kegelförmigen Strahlengang. Die für die Berechnung erforderlichen Integrationen wurden alle graphisch durchgeführt, nachdem die in Rede stehenden Funktionen empirisch ermittelt worden waren.

Um die Wellenlänge der Strahlung besser zu definieren, wurde sie zusätzlich durch 0.1 mm Kupfer gefiltert. Für die dann austretende Strahlung betrug  $\mu/\rho$  in Aluminium 4.007, und aus der Formel von WINGARDH<sup>1)</sup> berechnete sich daraus die effektive Wellenlänge zu 0.65 Å. Das  $\mu/\rho$  für Xenon beträgt für diese Wellenlänge 28.12). Die Berechnung der wirklich absorbierten Energie gestaltete sich folgendermaßen (Fig. 5). Der Mittelpunkt des Bestrahlungsgefäßes (30 mm Radius) war 155 mm von dem sehr kleinen Brennfleck der Röhre entfernt, so daß die Strahlung erheblich divergent verlief. Die Intensität der Strahlung in wachsendem Abstand  $x$  vom Brennfleck wurde mit einer WULFRSCHEN Fingerhuthkammer vermessen und kurvenmäßig dargestellt ( $F(x)$ ). Die Intensität fällt annähernd mit dem Quadrat der Entfernung ab. Als Absorptionsformel konnte

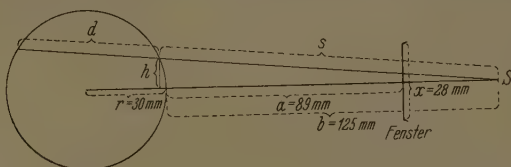


Fig. 5. Bestrahlungsanordnung bei der  $M/N$ -Bestimmung.

$r = 30$  mm,  $a = 89$  mm,  $b = 125$  mm,  $x = 28$  mm.

deswegen nicht die einfache Gleichung  $I = I_0 e^{-\mu d}$  verwandt werden. Die Energieabnahme  $-dI$  ist jeweils gleich der auf der Strecke  $dx$  absorbierten Energie  $\mu I dx$  zuzüglich der Verminderung, die beim bloßen Fortschreiten im Raume eintritt,  $dF$ , also

$$-dI = \mu I dx + dF.$$

Aus diesem Ansatz folgt dann für die Absorption

$$I = I_0 e^{-\mu d} - e^{-\mu d} \int_0^d \frac{dF}{dx} \cdot e^{\mu x} dx.$$

Nun ist für die in das Reaktionsgefäß hineingelangende Strahlung noch ein Betrag für die Absorption der Glaswand abzuziehen, der im zentralen Strahlengang zu 14.6% bestimmt worden war und wegen der geringen Bedeutung der Randstrahlen auch für diese gleichbleibend beibehalten wurde. Die zur Berechnung der Absorption in der Kugel erforderliche Integration wurde graphisch durchgeführt, indem der Energiestrom in verschiedene Raumwinkel aufgeteilt wurde (2.3°, 4.5°, 7.45°, 8.55°, 10.25° und 11.45° gegen den zentralen Strahl; der letzte Winkel ist der des tangentialen Strahles). Aus der Figur wurde für diese Winkel die Länge des Strahles vom Brennpunkt bis zum Beginn der absorbierenden Kugel ( $s$ ) und die Länge der dazugehörigen absorbierenden Strecke  $d$  entnommen. Aus der Kurve  $F(x)$  wurde  $I_0$  im Abstände  $s$  abgelesen; das ist also die Intensität am Anfang der Absorptionsstrecke  $d$ . Die absorbierte Intensität ergibt sich dann zu

$$A = I_0 - I = I_0 - I_0 \cdot e^{-\mu d} + e^{-\mu d} \cdot \int_0^d \frac{dF}{dx} e^{\mu x} dx.$$

1) WINGARDH, zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN I. Erg.-Bd., S. 388.

2) Aus der Tabelle von T. N. WHITE (Physic. Rev. (2) 46 (1934) 865).

Das Integral in dem letzten Summanden wurde durch Planimetrieren der graphisch dargestellten Differentialfunktion  $e^{\alpha x} \cdot dF/dx$  gewonnen. Aus der Figur wurde dann wieder das Lot von dem Anfangspunkt der Absorptionsstrecke  $d$  auf den zentralen Strahl  $h$  entnommen. Der Intensitätsverlust in der Schnittfigur eines Raumwinkels mit der Öffnung  $d\alpha$  und der Kugel ist  $2\pi h \cdot s \cdot d\alpha \cdot (I_0 - I)$ . Durch Integration von  $\alpha = 0$  bis zum Winkel des tangentialen Strahles erhält man dann die ganze Absorption. Die Berechnung wurde wieder graphisch durchgeführt, indem eine Kurve planimetriert wurde, deren Abszisse  $\alpha$  im Bogenmaß und deren Ordinate  $\alpha h \cdot s \cdot (I_0 - I)$  war. Diese Kurve war ausgezogen nach den für die obengenannten Winkel berechneten Werten. So ergab sich die absorbierte Energie zu  $9.4 \cdot 10^{17}$  Einheiten.

Um auf die Zahl der erzeugten Ionenpaare schließen zu können, mußte diese in Erg oder in eV umgerechnet werden. In der Formel für diese Umrechnung

$$\varepsilon = \left[ \frac{0.338 (\bar{\mu} + \sigma_r)}{\rho} \right]_{\text{Luft}} \cdot \frac{E}{i}$$

bedeutet  $\varepsilon$  die Ionisierungsarbeit in Luft (32 eV),  $\bar{\mu}$  den Absorptionskoeffizienten in Luft, der nach SCHOCKEN<sup>1)</sup> für die Wellenlänge 0.65 Å zu 0.519 (als  $\bar{\mu}/\rho$ ) angenommen wurde und  $\sigma_r$  den COMPTONschen Rückstoßkoeffizienten, der gleichfalls nach SCHOCKEN<sup>1)</sup> 0.004 betrug. So ergab sich für den Umrechnungsfaktor  $E/i = 183$  und demgemäß die absorbierte Energie in Erg zu  $1.72 \cdot 10^7$  Erg oder  $1.08 \cdot 10^{19}$  eV. Von O. GÄRTNER<sup>2)</sup> wurde die zur Bildung eines Ionenpaares in Xenon erforderliche Elektronenenergie zu 22.1 eV bestimmt. Demnach mußten bei einem Bestrahlungsvorgang von 4 Stunden Dauer  $4.9 \cdot 10^{17}$  Ionenpaare gebildet werden.

Der chemische Umsatz, der dieser Ionisierung entsprach, war aus der Druckzunahme im MacLeod zu berechnen. Dabei mußte beachtet werden, daß über dem gekühlten Kondensat noch der Sättigungsdampfdruck von Äthan stehen blieb ( $1 \cdot 10^{-2}$  mm) und daß ein Teil des gebildeten Stickstoffes sich in der Kühlfalle bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes befand. So ergab sich die Zahl der zersetzten Azomethanmoleküle zu  $1.98 \cdot 10^{18}$  und demgemäß

$$M/N = \frac{1.98 \cdot 10^{18}}{4.9 \cdot 10^{17}} = 4.0.$$

Dieser Wert für  $M/N$  kann nicht als genau gelten; er wird eher zu hoch als zu niedrig sein. Der Berechnung ist die Annahme zugrunde gelegt, daß das Azomethan lediglich in Stickstoff und Äthan zerfällt. Sehr wahrscheinlich entsteht bei dem ionenchemischen Zerfall auch noch in geringer Menge Methan, wie es für die photochemische Zersetzung von BURTON, DAVIS und TAYLOR<sup>3)</sup> und für die thermische Zersetzung von RIBLETT und RUBIN<sup>4)</sup> nachgewiesen worden ist.

<sup>1)</sup> SCHOCKEN, Z. Physik 58 (1929) 39.    <sup>2)</sup> O. GÄRTNER, Ann. Physik (5) 23 (1935) 225.

<sup>3)</sup> W. BURTON, TH. W. DAVIS und H. A. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1038, 1989.

<sup>4)</sup> E. W. RIBLETT und L. C. RUBIN, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1537.

Methan wäre bei dem hier angewandten Verfahren als permanentes Gas mit dem Stickstoff zusammen gemessen worden. Eine direkte Analyse der äußerst geringen Gasmengen, die bei der ionenchemischen Zersetzung erhalten wurden, erschien wenig aussichtsvoll. Auf Grund der Feststellungen der Photolyse im Ultraviolettlicht ist aber nur ein Methangehalt von weniger als 10 % zu erwarten, und entsprechend würde sich dann die Anzahl der Azomethanmoleküle, die durch ein Ionenpaar zum Zerfall gebracht werden, erniedrigen. Aber nicht nur die Ermittlung der chemischen Ausbeute, sondern auch die Berechnung der absorbierten Röntgenenergie kann bei dem wenig günstigen Strahlengang nicht in bestimmte Genauigkeitsgrenzen eingeschlossen werden.

### Erörterung.

Zu erklären ist:

1. Das geradlinige Stück der Kurven für  $M/N$ .
2. Der Abfall dieser Kurven.
3. Der Absolutwert von  $M/N$ .

1. Das geradlinige Stück der Kurven drückt aus, daß bei einer starken Veränderung des Verhältnisses Xenon zu Azomethan (in Kurve I um das sechsfache) die Anzahl der Anregungsakte je Ionenpaar konstant bleibt. Das ist ein Hinweis darauf, daß hier wirklich die Reaktion von Ionen ausgeht, und zwar gleichgültig, ob der erste Ionisationsakt durch die Photoelektronen der Röntgenstrahlen an einem Xenonatom oder einem Azomethanmolekül stattfindet. Spielte eine Anregung von Azomethan ohne einen voraufgegangenen Ionisationsakt eine Rolle, so wäre dazu sehr verschieden häufig Gelegenheit gegeben, wenn der Azomethangehalt so stark schwankt. Ein Gegenbeispiel zu diesem Verhalten wurde von CAPRON und CLOETENS<sup>1)</sup> bei dem mit  $\alpha$ -Strahlen angeregten Ozonzerfall gefunden, wo  $M/N$  dem jeweiligen Ozongehalt des Sauerstoffes proportional ist. Hier ist anscheinend der Zerfall der Ozonmoleküle die Folge einer unmittelbaren Wechselwirkung zwischen ihnen und den  $\alpha$ -Teilchen bei gleichbleibender Ionisation im Gasraum.

In den Kurven über die Azomethanzersetzung bei konstantem Xenondruck (Kurve I bis IV) zeigt sich in dem geradlinigen Teil immer ein ganz schwacher Anstieg. Zwar fällt dieser Anstieg be-

<sup>1)</sup> CAPRON und CLOETENS, zitiert nach W. MUND, *L'action chimique des rayons  $\alpha$* . Paris 1935. S. 32.



züglich der Einzelbeobachtungen meist in die Fehlergrenzen, aber er ist fraglos systematisch vorhanden. Dieser Anstieg ist möglicherweise aus den Besonderheiten der experimentellen Anordnung zu erklären. Bei der Bestrahlung wird die Fluoreszenzstrahlung des Xenons stark angeregt. Wenn auch die Absorption des Azomethans für die primäre Röntgenstrahlung verschwindend gering ist, so ist sie doch für die Sekundärstrahlung des Xenons ( $\lambda = 2.2$  bis  $2.6 \text{ \AA}$ ) durchaus bemerkbar. Mit dem Azomethandruck steigt dann die Absorption der Sekundärstrahlung, die natürlich zur Bildung weiterer Ionen in geringer Menge und damit auch zu weiterem Azomethanzerfall führt. Eine Überschlagsrechnung mit den Absorptionskoeffizienten von Kohlenstoff und Stickstoff läßt diese Deutung möglich erscheinen. Die angenommene Vermehrung der Ionen ist zu gering, als daß sie in den auf S. 24 beschriebenen Sättigungsstromversuchen hätte bemerkbar werden können.

2. Der Abfall der Kurve an der Stelle, wo das Verhältnis Xenon zu Azomethan etwa 2.5:1 wird, ist charakteristisch für die ionenchemische Reaktion und stellt den Ansatzpunkt für die Prüfung der „Cluster“-theorie dar. Nach den Beobachtungen bei thermischer Reaktionsanregung wäre ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in den Gasgemischen an den Abfallstellen der Kurven, die auch im Falle des kleinsten Azomethandruckes bei 40 mm Azomethan liegt, nicht zu erwarten. Bei thermischer Reaktionsanregung verläuft die Zersetzung nach RAMSPERGER<sup>1)</sup> innerhalb weiter Druckgrenzen streng nach der ersten Ordnung. Bei 330° fällt die Konstante beim Übergang von 708 mm zu 0.259 mm Azomethandruck auf  $1/10$ , bei 290° aber nur auf  $1/4$  und dürfte so bei Zimmertemperatur innerhalb der sehr viel kleineren Druckdifferenzen der ionenchemischen Versuche praktisch unverändert bleiben. Auch bei photochemischer Anregung ist der Reaktionsweg und die Ausbeute nicht vom Druck des Azomethans abhängig, wie aus der Arbeit von BURTON, DAVIS und TAYLOR<sup>2)</sup> hervorgeht. Einen Einfluß von Fremdgas auf die Photoanalyse fand allerdings GOLDFINGER<sup>3)</sup> bei Argon, Stickstoff und Methan.

1) RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 912, 1495. Soweit die Ergebnisse RAMSPERGERS hier verwertet werden, sind sie auch durch die neueren Versuche von RIBLETT und RUBIN (J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1537), die durch Analyse der Zersetzungs-gase den Reaktionsweg näher untersuchten, nicht berührt.

2) W. BURTON, TH. W. DAVIS und H. A. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1038, 1989. 3) G. GOLDFINGER, C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1502.

Aber seine Fremdgaszusätze sind im Verhältnis zum Azomethan-  
druck viel größer als an den Abfallstellen der ionenchemischen Zer-  
setzung, und seine Kurven der Lichtausbeute bei konstantem Fremd-  
gasdruck und abnehmendem Azomethandruck zeigen keine Ähnlich-  
keit mit den Kurven des ionenchemischen Zerfalls. Ein Zusammenhang  
zwischen den hier beschriebenen Versuchen und den Feststellungen  
GOLDFINGERS läßt sich nicht herstellen.

Höchstwahrscheinlich liegt an den Abfallstellen eine Änderung  
des ionenchemischen Anregungsmechanismus vor. Nach der „Cluster“-  
theorie müßte dies mit irgendeiner Veränderung in den Clustern in  
Zusammenhang gebracht werden. An dem vorliegenden Beispiel  
läßt sich nun die Zusammensetzung der „Cluster“ rechnerisch ver-  
folgen.

Die Dielektrizitätskonstante des Xenons ist von WATSON, GUNDU  
RAO und RAMASNAMY<sup>1)</sup> unter Normalbedingungen zu 1'0012 be-  
stimmt worden. Die Dielektrizitätskonstante des Azomethans wurde  
zu 1'0022 angenommen. Azomethan hat keinen permanenten Dipol,  
jedenfalls nicht in Heptanlösung<sup>2)</sup>. Nun ist die Größe eines stationären  
„Clusters“ bei Atmosphärendruck durch die Formel<sup>3)</sup> gegeben

$$r = (\epsilon - 1)^{1/4} \cdot 2 \cdot 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Hieraus berechnet sich im vorliegenden Falle ein Radius von etwa  
 $5 \cdot 10^{-8}$  cm, wobei es auf die Drucke und die Zusammensetzung des  
Gases wenig ankommt, da  $(\epsilon - 1)$  in der vierten Wurzel eingeht.  
Der Durchmesser eines Xenonatoms ist  $3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$  cm. Das Ergebnis  
der Überschlagsrechnung über den Radius des „Clusters“ bedeutet  
also, daß er nur aus einigen wenigen Molekülen bestehen kann,  
was mit früheren Überlegungen übereinstimmt.

Der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten von Xenon  
und Azomethan ist aber sehr bedeutungsvoll für die Zusammen-

<sup>1)</sup> H. E. WATSON, G. GUNDU RAO und K. L. RAMASNAMY, Proc. Roy. Soc.  
London (A) **143** (1934) 558. Zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN III. Erg.-Bd., S. 1980.

<sup>2)</sup> Vgl. W. WEAT und R. B. KILLINGSWORTH, J. chem. Physics **6** (1938) 1.  
Nach Elektronenbeugungsversuchen von H. BOERSCH (Mh. Chem. **65** (1935) 311)  
ist das Azomethanmolekül nicht geradlinig gestreckt. Es muß also in Heptan-  
lösung in Transform vorliegen. Aus den Messungen von WEAT und KILLINGSWORTH  
an Azomethanlösungen in Heptan ergibt sich für die Bedingungen der hier vorzu-  
nehmenden Rechnung der oben angegebene Wert.

<sup>3)</sup> Vgl. W. MUND, Ann. Soc. Sci. Bruxelles (B) **51** (1931) 134 und W. MUND und JUNGERS, Bull. Soc. chim.  
Belgique **40** (1931) 158.

setzung des „Clusters“. Das stärker polarisierbare Molekül wird bevorzugt angelagert. Die Differenz der Dielektrizitätskonstanten ist maßgeblich dafür, wie sich das Konzentrationsverhältnis der Moleküle gegenüber dem im freien Gasraum verschiebt, und zwar ist diese Verschiebung um so größer, je näher man sich der Ladung befindet. Versteht man unter  $N_{Az}/N_{Xe}$  das Konzentrationsverhältnis im freien Gasraum, und unter  $N_{Az}/N_{Xe}$  das Konzentrationsverhältnis im Abstände  $r$  von der punktförmig gedachten Ladung, so gilt<sup>1)</sup>

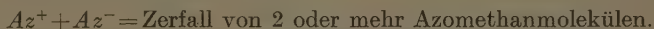
$$\frac{N_{Az}}{N_{Xe}} = \frac{\bar{N}_{Az}}{\bar{N}_{Xe}} \cdot e^{\frac{(D_{Az} - D_{Xe}) e^2}{8 \pi N_0 r^4 k T}},$$

wo  $D$  jeweils die Dielektrizitätskonstante,  $e$  die Ladung des Elektrons und  $N_0$  die LOSCHMIDTSche Zahl<sup>2)</sup> bedeutet. Für den vorliegenden Fall berechnen sich daraus die Faktoren für die Konzentrationsverschiebungen im Abstände  $3.0 \cdot 10^{-8}$  cm von der Ladung zu 59000 und im Abstände  $4.0 \cdot 10^{-8}$  zu 33. Da an den Abfallstellen der Kurven das Verhältnis  $N_{Az}/N_{Xe}$  gleich 1:2.5 ist, so wäre also in den genannten Abständen von der Ladung das Konzentrationsverhältnis von Azomethan zu Xenon etwa 24000:1 bzw. etwa 13:1. In Verbindung mit der vorher berechneten Größe des „Cluster“-radius bedeutet das, daß an den Abfallstellen der Kurven und auch noch weit darunter nur Azomethanmoleküle um die Ionen versammelt sind. Dabei sind in dieser Überschlagsrechnung noch nicht die VAN DER WAALSschen Kräfte berücksichtigt worden, die zwischen Azomethanmolekülen viel größer als zwischen Xenonmolekülen sind und demgemäß noch sehr verstärkt dazu führen, daß der „Cluster“ auch bei bedeutendem Xenonüberschuß nur aus Azomethan besteht. Der Verlauf der ionenchemischen Zersetzungskurven kann also nicht durch die Zusammensetzung der „Cluster“ erklärt werden, und somit versagt die „Cluster“-theorie für die Erklärung der vorliegenden ionenchemischen Reaktion.

Zu einer sicheren andersartigen Erklärung des Sachverhaltes reichen die experimentellen Unterlagen bei diesem Beispiel noch nicht aus. Zu einer plausiblen qualitativen Deutung der Vorgänge kann man auf folgendem Wege kommen, wobei zunächst der Absolutwert der ionenchemischen Ausbeute noch nicht berücksichtigt werden soll. In Analogie zu den früher erwähnten Überlegungen von EYRING,

<sup>1)</sup> Vgl. L. B. LOEB, The kinetic Theory of Gases. 2. Aufl. New York und London 1934. S. 573. <sup>2)</sup> Bezogen auf 1 cm<sup>3</sup>.

HIRSCHFELDER und TAYLOR<sup>1)</sup> kann man sich wohl vorstellen, daß Molekülionen von Azomethan, wofern sie selbst beständig sind, bei der Neutralisation infolge des großen dabei freiwerdenden Energiebetrages zerfallen im Sinne von



Nun wird zwar von den Sekundärelektronen der Röntgenstrahlen primär bevorzugt das Xenon ionisiert werden, weil es die größere Anzahl von Elektronen enthält und bei den meisten Versuchen auch im Überschuß vorhanden ist. Aber die bei der Ionisierung freiwerdenden Elektronen werden sich nicht an die Edelgasatome, sondern immer an die Azomethanmoleküle anlagern, so daß die **negativen** Ionen ohne weiteres immer Azomethanionen sein werden.

Man kommt nun am einfachsten zu einer Erklärung des ionenchemischen Mechanismus, wenn man die Annahme einführt, daß in dem Gebiet der geradlinigen Stücke der Kurvenzüge auch **positive** Molekülionen von Azomethan vorhanden sind, die durch Umladung mit positiven Xenonionen entstehen könnten. Die Ionisierungsarbeit beträgt bei einem Xenonatom 12'08 eV<sup>2)</sup>. Auf Grund der auf S. 24 mitgeteilten Versuche darf man annehmen, daß die Ionisierungsspannungen von Xenon und Azomethan nahe beieinander liegen, und vielleicht liegt die letztere ein klein wenig tiefer. Die Ionisierungsspannung des Methans (13'7 eV) ist auch nur ein wenig höher als die von Xenon. Wenn diese Annahme über die Ionisierungsspannungen zutrifft, wären bei allen Versuchen bei den verhältnismäßig hohen Gasdrucken sehr günstige Bedingungen für eine Umladung gegeben.

Der Abfall der Kurven würde dann bedeuten, daß nicht mehr alle positiven Xenonionen Gelegenheit zur Umladung fänden und die Neutralisationsreaktion

$$X^+ + Az^- = X + \text{Zerfall von 1 oder mehreren Azomethanmolekülen}$$

einträte. Bei dieser Neutralisation ist die chemische Ausbeute je Ionenpaar gegenüber der früher angeführten Ionisation um die Hälfte vermindert. Wieviele Stöße erforderlich sind, damit der vorher angenommene Umladeprozeß zwischen  $X^+$  und Azomethan eintritt, läßt sich nicht abschätzen. Sicher erfolgt er nicht bei jedem Stoß. Wenn man nicht Molekülionen von Azomethan beiderlei Vorzeichens

<sup>1)</sup> EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR, loc. cit.  
BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd., S. 872.

<sup>2)</sup> Zitiert nach LANDOLT-



er beständig halten will, sondern sich den Umladeprozess mit dem Zerfall verknüpft vorstellen will, so ändert das nichts an der ionenchemischen Ausbeute, wie sie sich nach dem Ablauf der letzten Neutralisation einstellt.

Bei dieser Erklärungsweise ist der Verlauf der Kurve ganz auf Veränderungen des ionenchemischen Primärvorganges zurückgeführt. Nach den experimentellen Feststellungen ist der Höchstwert der ionenchemischen Ausbeute bei etwa 30% Azomethangehalt erreicht und die Hälfte der Ausbeute bei 10 bis 20%. Wenn bei ganz kleinen Azomethangehalten die ionenchemische Ausbeute noch weiter sinkt, so würde dies bedeuten, daß Neutralisationsakte in dem Gasgemisch verlaufen, von denen kein Azomethanmolekül in irgendeiner Weise mehr betroffen wird. Im folgenden wird noch eine andere Erklärungsmöglichkeit und eine notwendige Ergänzung dieses Erklärungsversuches zu erörtern sein.

3. Nach den vorstehenden Überlegungen könnte der Höchstwert von  $M/N$  nur 2 betragen, wenn man an der lange vertretenen Meinung festhält, daß Azomethan wirklich monomolekular ohne weitere Folgereaktion nach der Gleichung zerfällt:



Neuerdings hat aber L. KÜCHLER<sup>1)</sup> eine frühere Arbeit von RAMSPERGER<sup>2)</sup> bestätigen können, wonach bei der Einstrahlung von ultravioletttem Licht von der Wellenlänge 3130 Å unabhängig von Druck und Temperatur die photochemische Quantenausbeute 2 ist. Es wird als wahrscheinlich angenommen, daß der Zerfall erst beim Zusammenstoß des angeregten mit einem nicht angeregtem Azomethanmolekül erfolgt, wobei dann beide zerfallen. Stellt man sich nun vor, daß die ionenchemische Anregung für jedes davon betroffene Molekülion gleichwertig ist mit der Anregung durch derartiges Ultraviolettlicht, so ergibt sich als höchste mögliche Ionenausbeute gerade der Wert 4 in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Einzelheiten des Abfalles der Ionenausbeute können nun auch darauf zurückgeführt werden, daß bei geringen Azomethan-

<sup>1)</sup> L. KÜCHLER, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. Fachgruppe 3, Neue Folge 1 (1937) 215. <sup>2)</sup> H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1423. Zwischen KÜCHLER und RAMSPERGER liegt zeitlich die nicht mit ihnen übereinstimmende Arbeit von G. S. FORBES, L. J. HEIDT und D. V. SICKMAN (J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1935).

drucken bei Gegenwart von viel Xenon die Reaktion mit einem zweiten Azomethanmolekül ausbleibt und nur das erste, unmittelbar angeregte zerfällt. Bei den niedrigsten Azomethangehalten ist ein solches Aufhören des Folgemechanismus der ersten Anregung wohl auf jeden Fall notwendig und zweifellos für den Abfall der zu messenden ionenchemischen Ausbeuten mitbestimmend. Die bisher vorliegenden Experimente reichen noch nicht aus, die etwaige Bedeutung des photochemisch beobachteten Reaktionsmechanismus für die ionenchemische Reaktion im einzelnen klar zu erfassen. Die vorgeschlagene Deutung für die ionenchemische Reaktion hat vor anderen möglichen Erklärungen, die die Konzentrationsabhängigkeit etwaiger Folgereaktionen nach dem ersten Anregungsakt stärker heranziehen, den Vorteil, daß sie den Absolutbetrag des Höchstwertes der Ionenausbeute verstehen läßt ohne eine weitere Annahme als die, daß die ionenchemische Anregung primär gleichwertig sei mit der durch kurzwelliges Licht<sup>1)</sup>. Vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit und die Röntgenstrahlenempfindlichkeit von Azomethan—Xenon Gemischen sind im Gange.

### Zusammenfassung.

1. Die Erklärung der ionenchemischen Bromwasserstoffbildung von EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR ermöglicht eine neue Deutung älterer Arbeiten. So können die Befunde über die ionenchemische Chlorwasserstoffbildung und die Zersetzung von Wasser qualitativ unter den in der genannten Arbeit dargelegten Gesichtspunkten verstanden werden.

2. Die Befunde von YUMOTO über die Bedeutungslosigkeit der Ionen bei der elektrischen Funkenzündung von Gasgemischen sind aus reaktionskinetischen Erwägungen heraus verständlich.

3. Azomethan kann durch ionenchemische Anregung zum Zerfall gebracht werden, wenn es nach der Sensibilisierung mit Xenon mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird.

4. Es zerfallen je Ionenpaar 4 Moleküle Azomethan, und zwar weitgehend unabhängig vom Gesamtdruck und von der Zusammensetzung des Gasgemisches. Erst wenn das Verhältnis Xenon zu Azomethan den Wert 2,5 zu 1 übersteigt, sinkt die ionenchemische Ausbeute ab.

<sup>1)</sup> KÜCHLER (l. c.) fand bei noch kurzwelligerem Licht (2535 Å) eine kleiner Quantenausbeute.

5. Da die Dielektrizitätskonstanten für Xenon und Azomethan bekannt sind, läßt sich die Zusammensetzung der „Cluster“ berechnen, die die Gasionen in einem Gemisch der beiden Gase umgeben. Es zeigt sich, daß diese „Cluster“ auch noch bei den Azomethankonzentrationen, bei denen die ionenchemische Ausbeute schnell absinkt, praktisch nur aus Azomethanmolekülen bestehen. Die Zusammensetzung der „Cluster“ ist also in diesem Falle bedeutungslos für die ionenchemische Reaktion.

6. Es wird versucht, eine qualitative Erklärung des Reaktionsmechanismus zu geben.

Der „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen“, insbesondere Herrn Dr. POLLITZER (Höllriegelskreuth) danken wir für die Überlassung von Xenon.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

## Studien zum RAMAN-Effekt.

## LXXXIV. Methylderivate.

Von

J. Wagner.

(166. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der  
Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 38.)

Die Methylderivate  $X \cdot CH_3$  werden als Valenzkraftsysteme aufgefaßt. Dieses System gibt den Verlauf der Frequenzen bei Änderung des Substituenten  $X$  dem experimentellen Befund entsprechend wieder; nämlich die Konstanz dreier für die Methylgruppe charakteristischer Frequenzen bei rund 3000, 2950 und 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Die quantitative Beschreibung der Frequenzen bzw. die exakte Berechnung der Kraftkonstanten gelingt nur für die Methylhalogenide. Für Fälle, in denen der Substituent  $X$  nicht einheitlich ist ( $X = CH_3, OH, SH, NH_2$ ), wurde versucht, zur Berechnung der  $CX$ -Bindekräfte ein Näherungsverfahren anzugeben. Die exakte Rechnung ergab für die Bindekräfte:  $C-H \dots 4 \cdot 96$ ,  $C-Cl \dots 3 \cdot 34$ ,  $C-Br \dots 2 \cdot 76$ ,  $C-J \dots 2 \cdot 26 \cdot 10^5$  Dyn/cm; die Näherungsrechnung:  $C-C \dots 4 \cdot 95$ ,  $C-N \dots 5 \cdot 61$ ,  $C-O \dots 5 \cdot 73$ ,  $C-S \dots 3 \cdot 44 \cdot 10^5$  Dyn/cm.

## I. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit das einfache BJERRUMSche Valenzkraftmodell geeignet ist zur quantitativen Beschreibung der Schwingungsspektren speziell der Methylhalogenide  $H_3C \cdot X$  mit  $X = Cl, Br, J$ . Im Anschluß daran soll versucht werden, für die Berechnung der Kraftkonstanten in Molekülen wie  $H_3C \cdot NH_2$ ,  $H_3C \cdot OH$ ,  $H_3C \cdot SH$ , deren Symmetrie niedriger ist als  $C_{3v}$ , ein Näherungsverfahren zu finden. Die Ziele decken sich zum Teil mit denen anderer Autoren, insbesondere von SUTHERLAND und DENNISON [1], die Durchführung ist jedoch verschieden.

Um bezüglich der experimentellen Grundlagen möglichst gesichert zu sein, wurden erstens die Streuspektren von  $H_3C \cdot X$  mit  $X = Cl, Br, J, SH, OH$  nochmals sorgfältig aufgenommen, und zweitens wurden durch Zusammenziehen aller vorliegenden verlässlichen Resultate für diese Substanzen „wahrscheinlichste Streuspektren“ abgeleitet und aus diesen die RAMAN-Spektren bestimmt.



## II. Wahrscheinlichste RAMAN-Spektren.

Die eigenen Neumessungen sind im Anhang zusammengestellt; die überdies zur Gewinnung eines möglichst vollständigen Streuspektrums herangezogenen Messungsergebnisse anderer Autoren werden im folgenden angegeben. Aus den gemittelten Streuspektren wurden die nachstehend angeführten RAMAN-Spektren in einheitlicher Weise abgeleitet. Die Angaben bedeuten: Frequenz, geschätzte relative Intensität (der Einheitlichkeit halber werden nach Möglichkeit nur die eigenen Schätzungen verwendet), Häufigkeit, mit der die Frequenz in den Streuspektren gefunden wurde.

1. Äthan. Literatur: DAURE [2], BHAGAVANTAM [3], LEWIS und HOUSTON [4].

$\Delta\nu = 993$  (5) 3; 1460 (3) 1\*; 2744 (2) 1†; 2778 (0) 1†; 2900 (8) 3; 2940 (1) 1†; 2955 (9) 3.

\* Nur bei DAURE. † Nur bei LEWIS und HOUSTON.

2. Methylamin. Literatur: KOHLRAUSCH [5], VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM [6].

$\Delta\nu = 1037$  (7) 6; 1429 (0) 1\*; 1466 (b 3) 3; 2876 (b 5) 5; 2948 (7) 8; 3315 (b 4) 6; 3372 (2) 3.

\* Nur bei KOHLRAUSCH.

3. Methylalkohol (Anhang). Literatur: DADIEU und KOHLRAUSCH [7], GANESAN und VENKATESWARAN [8], VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM [6], SIMONS [9]; Polarisationsmessungen: VENKATESWARAN [10], TRUMPY [11], HANLE [12].

$\Delta\nu = 1033$  (5) 19; 1106 ( $1\frac{1}{2}$ ) 2\*; 1168 (00) 1\*; 1359 (0) 2; 1469 (b 4) 19†; 2832 (8) 24; 2939 (8) 25; 2983 (1) 14; Band 3375 (1) 6.

\* Nur in eigenen Aufnahmen. † Wahrscheinlich aufgespalten in 1454 und 1470.

4. Methylmerkaptan (Anhang). Literatur: VENKATESWARAN [13].

$\Delta\nu = 703$  (10) 16; 805 (2) 7; 1057 (0) 5; 1319 (0) 3; 1428 (b 1) 4; 2572 (b 10) 11; 2842 (2—3) 3; 2871 (b 1) 2\*; 2931 (10) 13; 2999 (b 3—4) 9.

\* Nur bei VENKATESWARAN.

5. Methylchlorid (Anhang). Literatur: DADIEU und KOHLRAUSCH [7], BALL [14]; Polarisationsmessungen an Methylhalogeniden: CABANNES und ROUSSET [15].

$\Delta\nu = 709$  (10) 38; 1016 (d 0) 4; 1106 (d 0) 6; 1370 (00) 3; 1446 (d  $1\frac{1}{2}$ ) 5; 2683 (d 00) 4; 2815 (1) 6; 2861 (2) 9; 2955 (11) 29; 3036 (b 2) 9.

6. Methylbromid (Anhang). Literatur: DADIEU und KOHL-RAUSCH [7], BALL [14].

$\Delta\nu = 595$  (16) 29; 942 (00) 2\*; 1297 (2) 3; 1428 (d 0) 3; 2838 (0) 1\*; 2955 (12) 12; 3046 (2) 5.

\* Nur in eigenen Aufnahmen. Die Frequenz 2838 wurde von CABANNES und ROUSSET ebenfalls gefunden, doch konnten sie die Zuordnung nicht eindeutig treffen.

7. Methyljodid (Anhang). Literatur: DADIEU und KOHL-RAUSCH [16], BALL [14], PAI [17].

$\Delta\nu = 523$  (16) 51; 697 (00) 3; 790 (1) 1\*; 891 (00) 4; 1028 (00) 3; 1241 (6) 10; 1425 (b  $1\frac{1}{2}$ ) 4; 1756 (00) 3; 2843 (00) 2†; 2948 (10) 20; 3049 (b 2) 9.

\* Nur bei PAI. † Nur bei PAI und eigener Aufnahme.

(Bemerkung:  $1028 \sim 2 \cdot 523$ ;  $1756 \sim 523 + 1241$ .)

Um einen Überblick über die Regelmäßigkeiten zu geben, sind diese Spektren in Fig. 1 graphisch zusammengestellt. Ein \* neben dem Substanznamen bedeutet, daß Polarisationsmessungen vorliegen; depolarisierte Linien sind quergestrichelt oder mit *dp* bezeichnet; Linien, für die diesbezüglich keine Angaben gemacht wurden, sind durch  $\circ$  bezeichnet.

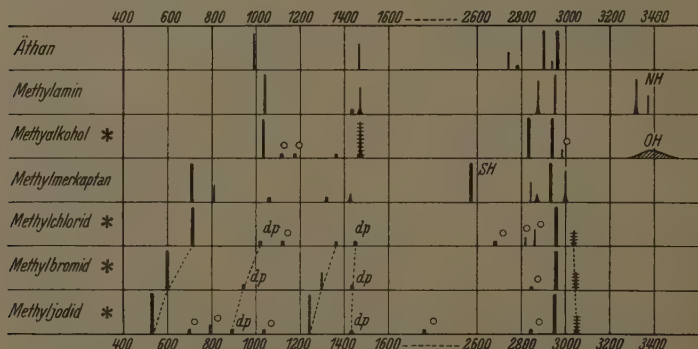


Fig. 1. RAMAN-Spektren einfacher Methylderivate  $H_3C \cdot X$ .

### III. Allgemeines Verhalten des Valenzkraftsystems $XCZ_3$ .

Das System habe die Symmetrie  $C_{3v}$ , also eine  $C_3$ -Achse in der  $C \cdot X$ -Richtung und drei durch diese Achse gehende Symmetrieebenen, in denen die  $Z$ -Atome liegen. Das Valenzkraftmodell (Fig. 2) sei durch folgende Größen beschrieben: Durch die Massen  $m_1(X)$ ,  $m_2(Z)$  und  $M(C)$ . Durch die Abstände  $s_1$  bzw.  $s_2$  zwischen den Atomen  $XC$  bzw.  $CZ$ . Durch die Winkel  $ZCZ = \beta$  bzw.  $ZCX = \gamma$ ; zur Rechnung wird der Hilfswinkel  $\alpha = \pi - \gamma$  verwendet, für den die Beziehung besteht  $2 \cos \beta = 3 \cos^2 \alpha - 1$ . Durch die Valenzfederkräfte  $f_1$  bzw.  $f_2$  in den Bindungen  $CX$  bzw.  $CZ$ ; durch die winkelerhaltenden Kräfte, bestimmt durch die für die Winkel  $\gamma$  bzw.  $\beta$  charakteristischen Deformationskonstanten  $d_1$  bzw.  $d_2$ . Der allgemeine Potentialansatz hat die Form:  $2U = \sum f_i (\Delta s_i)^2 + \sum d_i (s_i \Delta \alpha_i)^2$ . Da das System  $XCZ_3$  bekanntlich drei totalsymmetrische und drei zweifach entartete Schwingungsformen besitzt, zerfällt auch das Potential in 2 Teile,

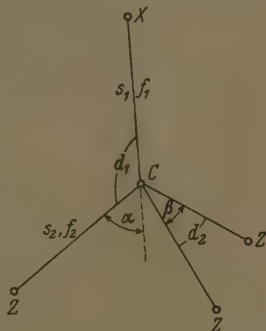


Fig. 2.

Das Valenzkraftmodell  $XCZ_3$ .

die man durch Einführung kartesischer Koordinaten in die Längen- und Winkeländerungen  $\Delta s_i$  und  $\Delta \alpha_i$  unter Berücksichtigung der Symmetriebedingungen erhält. Man gewinnt dann in bekannter Weise aus Potential und Bewegungsgleichungen die Frequenzgleichungen. Diese lauten:

A. Für die totalsymmetrischen Schwingungen.

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_4^2 + n_7^2 &= \frac{f_1}{m_1} \left( 1 + \frac{m_1}{M} \right) + \frac{f_2}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \sin^2 \alpha \right) \\ n_1^2 n_4^2 + n_1^2 n_7^2 + n_4^2 n_7^2 &= \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \left( 1 + \frac{m_1}{M} + \frac{3m_2}{M} \cos^2 \alpha \right) + \\ &\quad + \frac{f_1}{m_1} \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{m_1}{M} + \frac{3m_2}{M} \sin^2 \alpha \right) + \frac{f_2}{m_2} \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \right) \\ n_1^2 n_4^2 n_7^2 &= \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{m_1}{M} + \frac{3m_2}{M} \right). \end{aligned}$$

B. Für die zweifach entarteten Schwingungen.

$$\begin{aligned} n_{2,3}^2 + n_{5,6}^2 + n_{8,9}^2 &= \frac{f_2}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{2M} \sin^2 \alpha \right) + \\ &\quad + \frac{d_1}{m_2} \left[ \frac{s_1}{s_2} + \frac{3m_2}{2M} \left( \frac{s_2}{s_1} + 2 \cos \alpha + \frac{s_1}{s_2} \cos^2 \alpha \right) + \frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} \right] + \\ &\quad + \frac{d_2}{m_2} \left( 1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m_2}{2M} \sin^4 \alpha \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& n_{2,3}^2 n_{5,6}^2 + n_{2,3}^2 n_{8,9}^2 + n_{5,6}^2 n_{8,9}^2 = \\
& = \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_2} \left[ \frac{s_1}{s_2} + \frac{3m_2}{2M} \left( \frac{s_2}{s_1} + 2 \cos \alpha + \frac{s_1}{s_2} \right) + \frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} (1 + \sin^2 \alpha) \right] + \\
& + \frac{f_2}{m_2} \frac{d'_2}{m_2} \left( 1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m_2}{M} \sin^2 \alpha \right) + \\
& + \frac{d_1}{m_2} \frac{d'_2}{m_2} \left\{ \frac{s_1}{s_2} + \frac{3m_2}{2M} \left[ \frac{s_2}{s_1} (1 + \cos^2 \alpha) + 4 \cos \alpha + \frac{s_1}{s_2} (1 + \cos^2 \alpha) \right] + \right. \\
& \quad \left. + \frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} \left[ 1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m_2}{2M} \sin^4 \alpha \right] \right\} \\
& n_{2,3}^2 n_{5,6}^2 n_{8,9}^2 = \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_2} \frac{d'_2}{m_2} \left\{ \frac{s_1}{s_2} + \frac{3m_2}{2M} \left[ \frac{s_2}{s_1} (1 + \cos^2 \alpha) + 4 \cos \alpha + 2 \frac{s_1}{s_2} \right] + \right. \\
& \quad \left. + \frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} \left[ 1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m_2}{M} \sin^2 \alpha \right] \right\} \\
& D = \frac{s_1}{s_2} d_1 + 9 \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha}{\sin^2 \beta} d_2; \quad d'_2 = \frac{3}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d_2; \\
& n^2 = 5.863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2 \quad (\omega \text{ in cm}^{-1}).
\end{aligned}$$

Ein Blick auf Fig. 1 zeigt, daß in erster Linie die Änderung der Masse von  $X$  die Ursache für die Änderung der Spektren ist; der Einfluß der Veränderung von  $f_1$ ,  $d_1$ ,  $s_1$  oder gar von  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $f_2$ ,  $d_2$  ist wesentlich geringer. Daher wird man einen ersten Überblick über die Änderung der Frequenzen und Schwingungsformen auch durch die die Berechnung sehr vereinfachende Annahme erhalten, daß sich nur  $m_1$  ändert und alle anderen Modellgrößen konstant bleiben. Und zwar wurde folgender Spezialfall berechnet:

$s_1 = s_2$ ;  $\beta = \gamma = 109^\circ 28' 17''$  (Tetraederwinkel);  $\bar{M} = 12$  (C),  $m_2 = 1$  (H);  $f_1 = 3.60$ ,  $f_2 = 4.58 \cdot 10^5$  Dyn/cm;  $d_1 = d_2 = f_2/10$ .

Die berechneten Frequenzen (Abszisse) sind in Fig. 3 in Abhängigkeit von  $\sqrt{\frac{1}{m_1}}$  (Ordinate) graphisch dargestellt. Die vollauszogenen Kurven gehören zu den totalsymmetrischen ( $\omega_1$ ,  $\omega_4$ ,  $\omega_7$ ), die gestrichelten zu den entarteten Schwingungen ( $\omega_{2,3}$ ,  $\omega_{5,6}$ ,  $\omega_{8,9}$ ). Überdies sind punktiert jene Frequenzen eingezeichnet, die der Valenzschwingung ( $\omega'_0$ ) eines Zweimassenmodells  $C \cdot X$  bzw. der symmetrischen Deformationsschwingung ( $\omega''_0$ ) des Radikales  $CH_3$  zukämen.

Aus der Fig. 3 liest man ab:

1. Die  $CH$ -Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_{2,3}$ ,  $\omega_{8,9}$  sind im Bereich von  $m_1 = 4$  bis  $m_1 = \infty$  gänzlich unempfindlich gegen die Massenänderung von  $X$ ; sollten im Molekül Frequenzverschiebungen auftreten, dann sind sie auf andere Ursachen zurückzuführen (Änderung in  $f_2$ ,  $s_2$ ,  $\beta$ ,  $d_2$ ).



2. In bezug auf Frequenzgang und Frequenzhöhe ist bei großen Werten von  $m_1$  die Frequenz  $\omega_4$  charakteristisch für die  $C-X$ -Valenzschwingung,  $\omega_7$  charakteristisch für die  $CH$ -Deformationsschwingung;  $\omega_4$  verläuft hier parallel mit  $\omega'_0$ ,  $\omega_7$  parallel mit  $\omega''_0$ . Für kleine Werte von  $m_1$  vertauschen  $\omega_4$  und  $\omega_7$  in dieser Hinsicht ihre Rollen.

Dieses letztere Ergebnis ist von einigem Interesse, da es offenbar nur möglich ist, wenn auch die zugehörigen Schwingungsformen ihren Charakter als Valenz- und Deformationsschwingung vertauschen. Und dies ist in der Tat der Fall, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, in der die

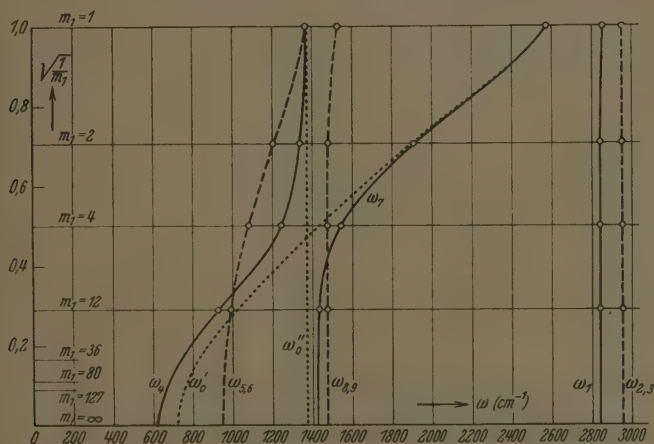


Fig. 3. Frequenzänderung des Systems  $XCH_3$  bei Änderung der Masse von X. ——— totalsymmetrische, - - - - - entartete Schwingungen, . . . . . Schwingungen der Radikale  $C \cdot X$  und  $CH_3$ .

zu den totalsymmetrischen Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_4$ ,  $\omega_7$  gehörigen Schwingungsformen für verschiedene Werte der Masse  $m_1$  gezeichnet sind. Dabei genügt es, das zu zeichnen, was in einer der drei Symmetrieebenen geschieht. Die Relativwerte der Amplituden erhält man in bekannter Weise aus dem Lösungsansatz für das System der Bewegungsgleichungen; ungefähre Absolutwerte ergeben sich, wenn man  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 10^{-8}$  cm vorgibt und bedenkt, daß die ganze Schwingungsenergie gleich  $h\nu (= h\omega c)$  sein muß, so daß gilt:  $\sum m_i (2\pi \nu a_i)^2 = h\nu$ . Mit Rücksicht auf die den Frequenzgleichungen zugrunde liegende Voraussetzung „kleiner Amplituden“ ist vielleicht die Feststellung von Interesse, daß die hier auftretenden Amplituden den Wert

$0.17 \cdot 10^{-8}$  nicht übersteigen. In Fig. 4 sind der Deutlichkeit halber die  $a_i$ -Werte gegenüber dem Abstand  $s$  fünffach vergrößert eingetragen.

Aus Fig. 4 ist nun unmittelbar ersichtlich: Bei  $\omega_4$  wird für  $m_1 = 12$  bis  $m_1 = \infty$  die  $C \cdot X$ -Bindung auf Druck, jedoch die  $C \cdot Z$ -Bindung fast gar nicht auf Biegung beansprucht; für  $m_1 = 1$  dagegen wird die  $C \cdot X$ -Bindung fast gar nicht, die  $C \cdot Z$ -Bindung aber auf Biegung beansprucht. In ganz ähnlicher Weise ändert die Schwingung  $\omega_7$  beim Übergang von  $m_1 = 12$  nach  $m_1 = 1$  ihren Charakter, zuerst

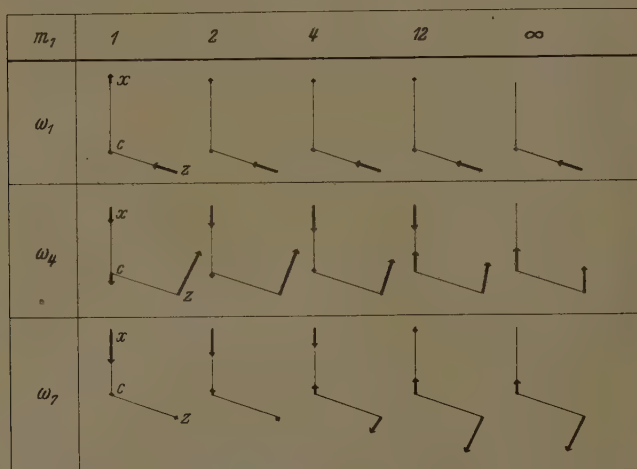


Fig. 4. Die Formen der totalsymmetrischen Schwingungen bei variiertem  $m_1$ .

handelt es sich um eine  $CH$ -Deformations-, dann um eine  $C \cdot X$ -Valenzschwingung. — Bei  $\omega_1$  hingegen bleibt von  $m_1 = \infty$  bis  $m_1 = 1$  der Charakter als  $CH$ -Valenzschwingung gewahrt.

Eine analoge zeichnerische Darstellung der entarteten Schwingungsformen ist, da sie räumlich geschehen müßte, schwieriger. Die Bewegung der Massen  $M$  und  $m_1$  erfolgt stets senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse, die Bewegung der Massen  $m_2$  erfolgt bei  $\omega_{2,3}$  in der Valenzrichtung ( $CZ$ ), bei  $\omega_{5,6}$  und  $\omega_{8,9}$  in Ebenen senkrecht zu ihr. (Man vergleiche etwa die Darstellung bei KOHLRAUSCH [18].) Wenn man sich aber speziell dafür interessiert, wie die Bindungen bei einer bestimmten Schwingung beansprucht werden, kann man

n Stelle der Schwingungsformen auch angeben, welcher Teilbetrag der Gesamtenergie auf die einzelnen längen- oder winkelerhaltenden Kräfte ( $f_1, f_2, d_1, d_2$ ) entfällt. Die Ausrechnung setzt die Kenntnis der Schwingungsform voraus.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Fig. 5 dargestellt.  $U_{f_1}, U_{f_2}, U_{d_1}, U_{d_2}$  bedeuten die prozentualen Energiebeträge, die bei der betreffenden Schwingungsform auf die Beanspruchung der Federn  $f_1$  und  $f_2$  bzw. auf Deformierung der Winkel  $\gamma$  und  $\beta$  aufgewendet werden;

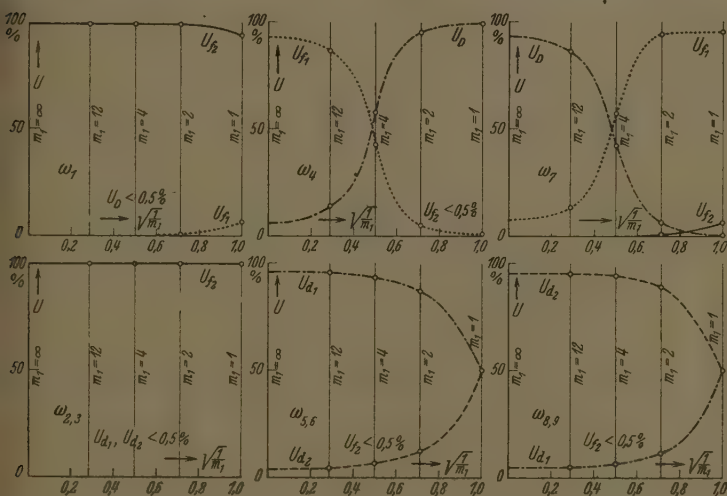


Fig. 5. Potentialverteilung bei den sechs Schwingungsformen von  $XCH_3$  in Ab-

hängigkeit von  $\sqrt{\frac{1}{m_1}}$ .

Bei den totalsymmetrischen Schwingungen sind die Teilpotentiale  $U_{d_1}$  und  $U_{d_2}$  zu einem Potential  $U_D$  zusammengezogen, da bei ihnen  $d_1$  und  $d_2$  in stets gleichbleibendem Verhältnis beteiligt sind. In Fig. 5 sind für die sechs Frequenzen die Teilpotentiale  $U$  (Ordinate) als Funktion von  $\sqrt{\frac{1}{m_1}}$  (Abszisse) aufgetragen. Da eine Schwingung um so eher als charakteristisch für eine bestimmte Bindung angesehen werden kann, je mehr Energie in dieser Bindung konzentriert ist, läßt man aus Fig. 5 in Übereinstimmung mit dem, was aus Fig. 3 und 4 geschlossen werden konnte, ab:

$\omega_1$  und  $\omega_{2,3}$ : Für alle Werte  $m_1$  eine  $CH$ -Valenzschwingung.

$\omega_4$ : Für große Werte  $m_1$  eine  $C \cdot X$ -Valenz, für kleine Werte  $m_1$  eine gemischte Deformationsschwingung.

$\omega_7$ : Für große Werte  $m_1$  eine gemischte Deformations-, für kleine Werte  $m_1$  eine  $CX$ -Valenzschwingung.

$\omega_{5,6}$ : Für große Werte  $m_1$  eine  $CX$ -, später eine gemischte Deformationsschwingung.

$\omega_{8,9}$ : Für große Werte  $m_1$  eine  $CH$ -, später eine gemischte Deformationsschwingung. Dabei wird eine Deformationsschwingung „gemischt“ genannt, wenn bei ihr beide winkelerhaltende Konstanten  $d_1$  und  $d_2$  in ungefähr gleichem Maße beansprucht werden.

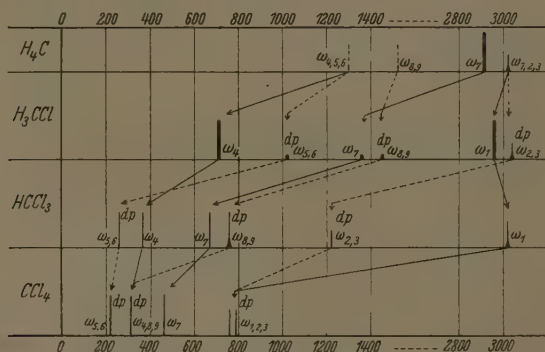


Fig. 6. Spektraler Übergang  $H_4C \rightarrow H_3CCl \rightarrow HCCl_3 \rightarrow CCl_4$ . Die strichlierten Frequenzen stammen aus Ultrarotabsorptionsmessungen.

Eigenartige Ergebnisse erhält man, wenn man ein Modell  $XCZ_3$  betrachtet bei dem zum Unterschied von den bis jetzt verwendeten Annahmen nicht nur  $s_1 = s_2$ ,  $d_1 = d_2$ , sondern auch  $f_1 = f_2$  gesetzt wird. In einem solchen Modell treten für  $m_1 = m_2$  Entartungen und zwar „notwendige“ auf, da dann die Symmetrie auf  $T_d$  erhöht wird und letzteres Modell bekanntlich nur noch vier Schwingungsformen, eine einfache, eine zweifache und zwei dreifache aufweist. Das Überraschende ist nun folgendes Ergebnis: Führt man die Rechnung für  $m_2 = 1$  durch dann tritt diese Entartung für  $m_1 = 1$  ein und äußert sich darin, daß  $\omega_1 = \omega_{2,3}$  und  $\omega_4 = \omega_{5,6}$  wird; die dreifachen Frequenzen sind daher mit  $\omega_{1,2,3}$  und  $\omega_{4,5,6}$  zu bezeichnen. Rechnet man aber z. B. den Fall  $m_2 = 15$ , bei dem für  $m_1 = 15$  Entartung eintritt, dann ergibt sich, daß jetzt zwar wieder  $\omega_1 = \omega_{2,3}$ , jedoch im Gegensatz zu früher  $\omega_4 = \omega_{8,9}$  wird; man hätte die dreifachen Frequenzen jetzt mit  $\omega_{1,2,3}$  und  $\omega_{4,8,9}$  zu bezeichnen. Dasselbe erhielte man bei den speziell gewählten Modellkonstanten in allen Fällen, in denen  $m_2 > 4$  ist. Würde man andererseits direkt das Modell  $CZ_4$ , das eine Mal z. B. mit  $m_1 = m_2 = 36$  ( $CCl_4$ ) oder 15 ( $[C \cdot (CH_3)_4]$ )



as andere Mal mit  $m_1 = m_2 = 1$  ( $\text{CH}_4$ ) berechnen, so würde man selbstverständlich die dreifachen Frequenzen in beiden Fällen mit gleichen Indices versehen. Dieses Paradoxon rührt daher, daß in  $\text{CCl}_4$  (vgl. Fig. 6) die zweifache Schwingung eine kleinere Frequenz hat als die benachbarte dreifache, während dies in  $\text{CH}_4$  umgekehrt ist; d. h., bei einer stetigen Vermehrung der Massen  $m_1 = m_2$  müssen sich die Frequenzkurven bei einem bestimmten  $m$ -Wert überschneiden, man erhält eine zufällige Entartung zwischen einer zweifachen und einer dreifachen Schwingung. Dann haben fünf verschiedene Normalschwingungen dieselbe Frequenz. Die Lösung des Paradoxons dürfte wohl die sein, daß eine Unterscheidung dieser fünf gleichfrequenten Schwingungen durch Indices an den  $\omega$  keinen Sinn mehr hat.

Für den spektralen Übergang  $H_4C \rightarrow H_3CCl \rightarrow HCCl_3 \rightarrow CCl_4$  ist dann die Zuordnung so wie in Fig. 6 durchzuführen.

#### IV. Anwendung der Theorie auf die Molekülspektren.

Daß das Valenzkraftsystem imstande ist, die typischen Eigenschaften der Molekülspektren qualitativ richtig wiederzugeben, ist von vielen anderen Beispielen her bekannt und auch hier aus dem Vergleich von Fig. 1 und 3 zu ersehen; auch bei den Molekülspektren erhält man bei entsprechender Zuordnung einen ähnlichen Frequenzgang in Abhängigkeit von der Masse des Substituenten  $X$  wie den, der durch Fig. 3 beschrieben wird. Die weitere Frage ist nun die, wie weit sich das Modell im vorliegenden Fall zur quantitativen Beschreibung eignet. Die Behandlung der Frage soll in zwei Teilen erfolgen, von denen sich der eine auf die Methylhalogenide, deren Struktur tatsächlich zur Symmetrie  $C_{3v}$  gehört, bezieht, während der andere die „ähnlichen“ Moleküle wie  $H_3C \cdot OH$  usw. behandelt.

##### IVa. Methylhalogenide. $H_3C \cdot X$ ( $X = Cl, Br, J$ ).

In diesen Fällen ist der Ausdruck  $3 m_2 \cos^2 \alpha / M$  (falls  $\alpha$  nicht wesentlich kleiner ist als das Supplement des Tetraederwinkels) so klein gegen 1, daß man ihn für die Berechnung von  $\omega_4$  und  $\omega_7$  in den kubischen Gleichungen der totalsymmetrischen Schwingungen vernachlässigen kann; diese zerfallen dann in:

$$n_1^2 = \frac{f_2}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \cos^2 \alpha \right)$$

und

$$n_4^2 + n_7^2 = \frac{f_1}{m_1} \left( 1 + \frac{m_1}{M} \right) + \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \right)$$

$$n_4^2 n_7^2 = \frac{f_1}{m_1} \frac{D}{m_2} \left( 1 + \frac{m_1}{M} + \frac{3m_2}{M} \right).$$

Die daraus bei Kenntnis von  $\omega_1, \omega_4, \omega_7$  erhaltenen Näherungswerte der Molekülkonstanten  $f_1, f_2$  und  $D$  unterscheiden sich von den korrekt gerechneten um weniger als 1%. Die Werte für  $d_1$  und  $d_2$ , sowie der

Winkel  $\alpha$  sind nun (bei Kenntnis von  $s_1/s_2$ )<sup>1)</sup> so zu wählen, daß sie bei festgehaltenem  $D$  auch die Frequenzen der entarteten Schwingungen möglichst gut darstellen. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde dabei angenommen, daß, ebenso wie sich dies für  $f_2$  ergeben hatte, auch  $d_2$  in allen Methylgruppen der Halogenide konstant sei. Die übernommenen Molekülkonstanten ( $s_1, s_2$ ) und die aus den Frequenzen berechneten ( $f_1, f_2, d_1, d_2, \alpha$ ) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Inwieweit diese Werte, eingesetzt in die Frequenzgleichungen, dem experimentellen Befund gerecht werden, ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 1. Kraftkonstanten (in  $10^5$  Dyn/cm), Winkel und Kernabstände (in  $10^{-8}$  cm) in Methylhalogeniden.

	$f_1$	$f_2$	$d_1$	$d_2$	$\alpha$	$s_1$	$s_2$
$H_3CCl$	3·34	4·96	0·340	0·414	75° 54'	1·85	1·10
$H_3CBr$	2·76	4·96	0·266	0·414	74° 50'	2·00	1·16
$H_3CJ$	2·26	4·94	0·233	0·414	75° 2'	2·05	1·10

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Frequenzen von Methylhalogeniden.

	$H_3CCl$			$H_3CBr$			$H_3CJ$		
	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$
$\omega_1$	2955	2933	-0·74	2955	2936	-0·65	2948	2929	-0·64
$\omega_4$	709	708	-0·14	595	593	-0·34	523	523	—
$\omega_7$	1370	1360	-0·80	1297	1302	+0·39	1241	1249	+0·64
$\omega_{2,3}$	3036	3081	+1·48	3046	3079	+1·08	3049	3073	+0·79
$\omega_{5,6}$	1016	1012	-0·39	942	923	-2·02	891	873	-2·02
$\omega_{8,9}$	1446	1456	+0·69	1428	1443	+1·05	1425	1443	+1·25

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung kann als hinreichend bezeichnet werden; es dürfte mit Rücksicht auf die meist nicht bekannten Einflüsse von Anharmonizität und zwischenmolekularen Kräften wenig Sinn haben, bei solchen Problemen eine wesentlich bessere Übereinstimmung anzustreben.

Bemerkt sei aber noch, daß die Konstanten  $d_1, d_2$  und  $\alpha$  vom Verhältnis  $s_1/s_2$  abhängen. SUTHERLAND [19] gibt in einer kürzlich erschienenen Notiz für die Kernabstände in den Methylhalogeniden Werte an, die nicht unbeträchtlich von den hier verwendeten abweichen. Leider ist die ausführliche Mitteilung, aus der die Begrün-

<sup>1)</sup> Vgl. H. SPONER, Molekülspektren. Springer 1934.

lung und damit die Gesicherheit seiner Angaben zu entnehmen sein wird, derzeit noch nicht erschienen\*). — Ferner sei darauf verwiesen, daß die für  $f_1$  in Tabelle 1 angegebenen Werte recht gut mit den von SUTHERLAND und DENNISON [1] ermittelten ( $C \cdot Cl$  3'44;  $C \cdot Br$  2'85;  $C \cdot J$  2'26) übereinstimmen, obwohl diese Autoren einen merklich anderen Weg zur Berechnung einschlagen; die Übereinstimmung wäre noch besser, wenn auch hier als Frequenzwerte die etwas größeren verwendet worden wären, die durch Ultrarotabsorption an den gasförmigen Substanzen gewonnen wurden.

Die Intensität der  $CX$ -Valenzschwingung  $\omega_4$  und besonders der totalsymmetrischen Deformationsschwingung  $\omega_7$  nimmt von  $H_3C \cdot Cl$  nach  $H_3C \cdot J$  in auffallender Weise zu (vgl. Fig. 1). KOHLRAUSCH und KÖPPL [20] fanden an Äthylhalogeniden  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$  mit  $X = Cl, Br, J$  denselben Intensitätsgang für die zur  $C \cdot X$ -Schwingung gehörigen Frequenzen und konnten diesen auf die Auswirkung des sich ändernden Resonanznennters zurückführen. Hier sei nur bemerkt, daß es sich im Fall der Methylhalogenide um jene Schwingungen handelt, die gegen eine Änderung der Masse  $m_1$  am empfindlichsten sind (vgl. Fig. 5).

#### IVb. Äthan, Methyl-Alkohol, -Amin, -Merkaptan.

Die Moleküle  $H_3C \cdot OH$ ,  $H_3C \cdot NH_2$ ,  $H_3C \cdot SH$  sollen zunächst so behandelt werden, als ob die  $OH$ -,  $NH_2$ -,  $SH$ -Gruppen einheitliche Massen wären und das System noch die Symmetrie  $C_{3v}$  hätte. Nun treten hier Schwierigkeiten deshalb auf, weil die beobachteten Spektren offenbar nicht vollständig sind. Aber auch bei Kenntnis der totalsymmetrischen Frequenzen, z. B. für Methylalkohol, geben die Gleichungen des Modells  $XCZ_3$  keine reelle Lösung für die Federkraft der

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Die Berechnung der Kraftkonstanten  $\kappa(CX)$  setzt die Kenntnis der Abstände  $s(CX)$  noch nicht voraus. Daher kann man unabhängig von sonstigen Angaben Aussagen über diese Abstände machen, wenn man z. B. die BADGERSche Beziehung [R. M. BADGER, J. chem. Physics 2 (1934) 128; 3 (1935) 710] als für solche Rechnungen hinreichend geeignet ansieht. Nach ihr ergeben sich aus den in dieser Arbeit bestimmten  $f$ -Werten die folgenden Abstandswerte, die den von SPONER (H. SPONER, loc. cit.) und STUART (H. A. STUART, Molekülstruktur. Springer 1934) angegebenen (in Klammern) gegenübergestellt sind:  $C-H \dots 1'06$  (1'10);  $C-Cl \dots 1'71$  (1'85);  $C-Br \dots 1'83$  (2'00);  $C-J \dots 1'98$  (2'05);  $C-C \dots 1'40$  (1'54);  $C-N \dots 1'37$  (1'48);  $C-O \dots 1'37$  (1'44);  $C-S \dots 1'70$  (1'80). Dagegen gibt SUTHERLAND folgende Werte an:  $C-Cl \dots 1'66$ ;  $C-Br \dots 1'88$ ;  $C-J \dots 2'12$ .

$CX$ -Bindung und die Deformationskonstante  $D$ . Man muß sich daher für die Größe der  $CX$ -Bindekraft mit einem aus dem „Zweimassenmodell“ ( $H_3C$ )· $X$  berechneten Näherungswert begnügen. Der Fehler, den man dabei begeht, indem man die Methylgruppe als einheitliche Masse auffaßt, läßt sich durch folgende Überlegung abschätzen. Berechnet man aus den in Fig. 3 für die Massen  $m_1 = 16$  ( $NH_2$ ), 17 ( $OH$ ) und 33 ( $SH$ ) erhaltenen  $CX$ -Frequenzen die  $CX$ -Bindekraft mit Hilfe des Zweimassenmodells, so ist diese durchschnittlich um 8% kleiner als bei korrektem Vorgehen.

Der Fehler, den man begeht, indem man die Gruppen  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $SH$  als einheitliche Massen auffaßt, läßt sich nicht unmittelbar abschätzen. Es ist jedoch zu vermuten, daß durch das Vereinheitlichen beider Gruppen (z. B.  $CH_3$  und  $NH_2$ ) in der Berechnung der  $CX$ -Bindekraft ein größenmäßig ähnlicher Fehler gemacht wird, wie er sich bei der Berechnung der  $CC$ -Bindekraft im Äthan aus dem Zweimassenmodell ergibt.

Die totalsymmetrischen Frequenzen des Äthanmodells, es habe etwa die Symmetrie  $D_{3d} = S_{6u}$ , sind bei einer dem Modell  $XCZ_3$  vollkommen analogen Bezeichnung der Modellkonstanten gegeben durch:

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= \frac{2f_1}{M} + \frac{f_2}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{d'}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \sin^2 \alpha \right) \\ n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2 &= \frac{2f_1}{M} \left( \frac{f_2}{m_2} + \frac{d'}{m_2} \right) + \frac{f_2}{m_2} \frac{d'}{m_2} \left( 1 + \frac{3m_2}{M} \right) \\ n_1^2 n_2^2 n_3^2 &= \frac{2f_1}{M} \frac{f_2}{m_2} \frac{d'}{m_2} \\ d' &= \frac{s_1}{s_2} d_1 + \frac{12 \cos^2 \alpha}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d_2. \end{aligned}$$

Berechnet man sich aus diesen Gleichungen mit denselben Konstanten wie früher für das Modell  $X \cdot CH_3$  die  $C \cdot C$ -Valenzfrequenz und aus dieser zurück aus dem Zweimassenmodell die  $C \cdot C$ -Bindekraft, so ist der Näherungswert um 13% zu klein. Demnach wären als Näherungswerte für die  $CX$ -Bindekräfte nach korrigiertem Fehler anzusehen:

$$H_3C \cdot NH_2: f = 5.61; H_3C \cdot OH: f = 5.73; H_3C \cdot SH: f = 3.44 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm.}$$

Da das Äthanspektrum unvollständig ist, mußte die Berechnung der  $C-C$ -Bindekraft ebenfalls näherungsweise durchgeführt werden, sie ergab sich dabei zu  $f = 4.95 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm.}$

HALFORD, ANDERSON und KISSIN [21] berechnen aus Gleichungen, die mit den kubischen Gleichungen der totalsymmetrischen



frequenzen für  $\beta$  = Tetraederwinkel identisch sind, die  $C\cdot O$ -Bindekraft im Methylalkohol. Es liegt jedoch bei ihnen insofern ein Irrtum vor, als die zur Berechnung der Konstanten verwendete Frequenz  $463\text{ cm}^{-1}$  nicht totalsymmetrisch, sondern entartet, d. h. depolarisiert ist, wie aus Messungen verschiedener Autoren (Literatur in Kap. II) übereinstimmend hervorgeht.

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Prof. Dr. KOHLRAUSCH für eine stets fördernde Anteilnahme, Herrn Dr.-Ing. TRENKLER für die Ableitung der Frequenzgleichungen, sowie den Herren Dr. KAHOVEC und Dr. SABATHY für präparative Hilfe meinen Dank aussprechen.

### Anhang.

1. Methylchlorid  $CH_3Cl$  (Fraenkel-Landau). Die Substanz wurde viermal bei herrschendem Druck destilliert. Kp. etwa  $-20^\circ$  (Lit. Kp.  $-24^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2412, m. F.,  $t=12$ ; Pl. 2413, o. F.,  $t=8$ ; Pl. 2415, m. F.,  $t=43$ . *Ugd* m. p. m. bis st.

$\Delta\nu=709$  (11) ( $k, i, g, f, \pm e, c$ ); 1013 (d 0) ( $e$ ); 1105 (d 0) ( $e$ ); 1449 (sd 0) ( $k, e$ ); 1859 (2-3) ( $k, e$ ); 2957 (11) ( $q, p, m, k, i, f, e$ ); 3038 (b 2-3) ( $o, k, i$ ).

2. Methylbromid  $CH_3Br$  (Fraenkel-Landau). Die Substanz wurde viermal in der Kälteapparatur destilliert. Kp.  $4.4^\circ$  bis  $4.6^\circ$  (Lit. Kp.  $4.5^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2396, m. F.  $t=9$ ; Pl. 2397, o. F.,  $t=6$ ; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.

$\Delta\nu=595$  (16) ( $k, i, g, f, \pm e, \pm c, b, a$ ); 942 (00) ( $e$ ); 1295 (1-2) ( $k, e$ ); 1432 (d 0) ( $e$ ); 2838 (0) ( $k$ ); 2955 (12) ( $q, p, k, i, e$ ); 3049 (b 2) ( $k, o$ ).

3. Methyljodid  $CH_3J$ . Das käufliche Methyljodid (Merck) wurde zur Entfernung des ausgeschiedenen Jod mit metallischem Quecksilber durchgeschüttelt. Während der Aufnahme wurde die Substanz alle 15 Minuten gewechselt, und das heraus gewordene Methyljodid wurde nach oben angegebener Regeneration neuerdings zur Aufnahme verwendet Kp.  $42.5^\circ$  bis  $43.0^\circ$  (Lit.  $43.0^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2370, m. F.,  $t=12$ ; Pl. 2372, o. F.,  $t=8$ . *Ugd* m. bis s., *Sp* st. Das zur Aufnahme mit einer von PAI [22] angegebenen Kreislaufapparatur verwendete Methyljodid wurde mit  $CaCl_2$  getrocknet und zweimal über Kolonne und Quecksilber destilliert. Pl. Nr. 2454, o. F.,  $t=9$ , *Ugd* s.s., *Sp* s.st.

$\Delta\nu=524$  (16) ( $\pm k, i, \pm g, \pm f, \pm e, c, \pm b, a$ ); 701 (00) ( $e$ ); 890 (00) ( $k, e$ ); 1241 (4) ( $k, i, f, e$ ); 1410 (b 1-2) ( $k, e$ ); 2838 (00) ( $k$ ); 2948 (10) ( $q, p, m, k, i, e$ ); 3050 (d 2) ( $o, k, i, e$ ).

4. Methylmerkaptan  $CH_3SH$  (Fraenkel-Landau und Kahlbaum). Die Substanz wurde viermal in der Kälteapparatur destilliert. Kp.  $6.0^\circ$  bis  $6.2^\circ$  (Lit. Kp.  $6.0^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2402, m. F.,  $t=12$ ; 2403, o. F.,  $t=9$ ; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.

$\Delta\nu=702$  (10) ( $k, i, g, f, \pm e, c$ ); 803 (3) ( $k, i, e, c$ ); 1055 (0) ( $k, e$ ); 1319 (0) ( $k, e$ ); 1438 (1) ( $k, e$ ); 2572 (b 10) ( $p, q, k, i, e, d$ ); 2839 (2-3) ( $k, i, e$ ); 2931 (10) ( $q, p, o, m, k, i, e$ ); 2999 (b 3-4) ( $q, p, o, k, i, e$ ).

5. Methylalkohol  $CH_3OH$  (Merck; puriss. Acetonfrei). Das käufliche Präparat wurde 8 Stunden unter Rückfluß mit  $CaO$  gekocht, abdestilliert und

a) zweimal mit langer Kolonne destilliert. Kp.  $64.5^\circ$  (Lit. Kp.  $64.56^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2394, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2395, o. F.,  $t=20$ ;

b) zweimal rektifiziert, weiters zweimal mit metallischem  $Ca$  je 3 Stunden gekocht und abdestilliert. (In vollkommen geschlossener Apparatur unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit.) Kp.  $64.5^\circ$ . Aufnahmen: Pl. Nr. 2400, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2401, o. F.,  $t=9$ ; *Ugd m.*, *Sp st.*

$\Delta\nu = 1034$  (5) (*k, i, e*); 1106 ( $1/2$ ) (*e*); 1168 (00) (*e*); 1357 (0) (*k*); 1452 (4) (*k, f, e*); 1471 (3) (*k, e*); 2831 (12) (*q, k, i, e*); 2939 (b 10) (*q, m, k, i, e*); 2983 (2) (*q, o, m, k, e*); Band bei 3380 (*q*).

### Literatur.

1. G. B. B. SUTHERLAND und D. M. DENNISON, Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1935) 250. — 2. P. DAURE, Thèses Nr. 1217. Paris 1929. — 3. S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **6** (1932) 595. — 4. C. M. LEWIS und W. V. HOUSTON, Physic. Rev. **44** (1933) 903. — 5. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 569 bzw. Mh. Chem. **68** (1936) 349. — 6. S. VENKATESWARAN und S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **5** (1930) 129. — 7. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **139** (1930) 77 bzw. Mh. Chem. **55** (1930) 379. — 8. A. GANESAN und S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **4** (1929) 195. — 9. L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. (VI) **1932**, 13. — 10. S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. **15** (1933) 258, 263. — 11. B. TRUMPY, Norsk. Vidensk. Selsk. SKR. **1934**, Nr. 9. — 12. W. HANLE, Ann. Physik **11** (1931) 885. — 13. S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **7** (1932) 285. — 14. G. N. BALL, Z. Physik **66** (1930) 257. — 15. J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. Chim. Physique **19** (1932) 229. — 16. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **139** (1930) 717. — 17. N. G. PAI, Indian J. Physics **7** (1932) 285. — 18. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340. — 19. G. B. B. M. SUTHERLAND, Nature **140** (1937) 239. — 20. K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, S.-B. Akad. Wiss. Wien **143** (1934) 537 bzw. Mh. Chem. **65** (1934) 185. — 21. J. O. HALFORD, LEIGH C. ANDERSON und G. H. KISSIN, J. chem. Physics **5** (1937) 927. — 22. N. G. PAI, Indian J. Physics **7** (1933) 519.

# Der Aufbau einer Theorie der Lösungen (Zweistoffsysteme) unter Einbeziehung der Lösungskräfte und die Prüfung der sich ergebenden Folgerungen an der Erfahrung<sup>1)</sup>.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 38.)

Die Theorie der Lösungen wurde von VAN 'T HOFF und M. PLANCK entwickelt zur Erklärung der RAOULTSchen und der PFEFFERSchen Beobachtungen sowie des HENRYschen Verteilungssatzes. Unbefriedigend blieb, daß das Lösungsmittel in dieser Theorie im wesentlichen nur die Rolle eines leeren Raumes spielt. Wenn man den von VAN 'T HOFF wie den von M. PLANCK verfolgten Gedankengängen nachgeht, so wird man ihnen auch heute noch weitgehend folgen können bis auf je einen Punkt, in dem die Ansätze dieser beiden Forscher einer Abänderung bedürfen. Die Richtigstellung dieser Punkte verleiht der Theorie der Lösungen ein weitgehend verändertes Gesicht.

VAN 'T HOFF versuchte, zur Begründung seiner Gas- oder Überdrucktheorie des osmotischen Druckes bei Gasen eine analoge Erscheinung herbeizuführen. Er wählte hierbei jedoch einen Vermischungsvorgang, bei dem keine Dampfdruckerniedrigung eintritt, und der bei richtiger Deutung zu der Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes führt.

Bei der Vermischung zweier Gase von gleichem Partialdruck gelangt man zu dem RAOULTSchen Gesetz

$$\frac{p}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Die thermodynamischen Bedingungen dieses Vermischungsvorganges genügen den Gleichungen:

$$\begin{aligned} V_{Ls} &= n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0, \\ U_{Ls} &= n_1 u_1^0 + n_2 u_2^0, \end{aligned}$$

welche besagen, daß Volumen und Energie der Lösung gleich der Summe der Volumina und Energien der Komponenten, oder daß sie lineare Funktionen der Molzahlen sind.

M. PLANCK hat der Tatsache, daß das RAOULTSche Gesetz auch bei solchen Lösungen gültig ist, bei denen der Vermischungsvorgang mit erheblichen Energie- und Volumenänderungen verbunden ist, durch den folgenden mit Vorbehalt ausgesprochenen Ansatz Rechnung zu tragen versucht, der auf der Voraussetzung auf-

<sup>1)</sup> Bemerkung der Redaktion: Die Redaktion hat die vorliegende Abhandlung aufgenommen, um, dem Wunsche des Verfassers entsprechend, ihm Gelegenheit zu zusammenhängender Darstellung seiner Ansichten über die behandelte Frage zu geben. Sie will aber damit nicht eine Stellungnahme zu diesen Ansichten ausdrücken.

gebaut ist, daß in verdünnten Lösungen nur der gelöste Stoff, nicht aber das Lösungsmittel derartige Änderungen erfährt:

$$V_{Ls} = n_1 v_1^0 + n_2 v_2,$$

$$U_{Ls} = n_1 u_1^0 + n_2 u_2,$$

In diesem Ansatz bedeuten  $v_2$  und  $u_2$  die Volumina und Energien, welche dem gelösten Stoff unter der obigen Voraussetzung in der Lösung zukommen. Ein solcher Ansatz ist zwar formal, nicht aber physikalisch zulässig, da der gelöste Stoff bei dem Vermischungsvorgange nur dann Änderungen seines Volumens und seiner Energie erfahren kann, wenn sich auch das Lösungsmittel verändert. Der PLANKsche Ansatz ist somit durch den folgenden zu ersetzen:

$$V_{Ls} = (n_1 - x n_2) v_1^0 + n_2 v_{(Ax B)},$$

$$U_{Ls} = (n_1 - x n_2) u_1^0 + n_2 u_{(Ax B)}.$$

Für  $x=0$  ergibt dieser Ansatz für die Dampfdruckerniedrigung das RAOULTsche Gesetz  $n_2/(n_1 + n_2)$ , für  $x=1$  dagegen den Ausdruck  $n_2/n_1$ , der für sehr verdünnte Lösungen in den ersteren übergeht. Dieser Ansatz gibt weiter eine Erklärung für das Zustandekommen der Lösungskräfte und die nötigen Ansätze zu ihrer Berechnung, sowie auch zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.

Eine vollständige Theorie der Zweistoffsysteme müßte alle Veränderungen umfassen, welche hinsichtlich der beiden Stoffe *A* und *B* in dem ganzen Konzentrationsgebiet von dem reinen Stoff *A* bis zum reinen Stoff *B* eintreten, wenn man die anfangs getrennten Stoffe so zusammenbringt, daß sie ein homogenes Gemisch bilden können. Von einem derartigen Ausbau der Theorie sind wir noch weit entfernt, zumal ja die Frage, von welchen Momenten es abhängt, ob und wie weit sich die Stoffe *A* und *B* überhaupt miteinander vermischen, bis heute noch keine befriedigende Antwort erhalten hat, obwohl in letzter Zeit erfolversprechende Ansätze hierzu vorhanden sind<sup>1)</sup>.

Was wir heute unter einer Theorie der Lösungen verstehen, umfaßt unsere Kenntnisse über die bei Herstellung einer Lösung zwischen Lösungsmittel (Lm) und Lösung (Ls) eintretenden Dampfdruck- bzw. osmotischen Druckunterschiede  $\Delta p$  und  $\Delta P$ , sowie über die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase (Verteilungssatz).

Der Stand der heutigen Theorie sei nach drei Gesichtspunkten näher charakterisiert, wobei wir zugleich einige wichtige Folgerungen für die späteren Entwicklungen ziehen werden.

1. Der Zusammenhang zwischen den Dampfdruck- und den osmotischen Druckunterschieden.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

2. Die Frage nach dem Zustandekommen der Dampfdruck- und der osmotischen Druckunterschiede.

3. Die Frage nach den Lösungskräften, d. h. die Frage, warum die Verteilung eines Stoffes zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase nach wechselnden Verhältnissen erfolgt.

Um den Lesern dieser Zeitschrift, in welcher dieser Fragenkomplex noch nicht behandelt wurde, das Verständnis der späteren Ausführungen zu ermöglichen, war es notwendig, in den einleitenden Abschnitten die schon in früheren Arbeiten gegebenen grundlegenden Gedankengänge in einheitlichem Aufbau darzustellen. Eine solche Zusammenfassung schien auch zweckmäßig, weil die früheren Arbeiten über sehr verschiedene Zeitschriften und über einen Zeitraum von 5 Jahren verstreut sind<sup>1)</sup>, und weil mehrfach auch eine schärfere und klarere Formulierung möglich war. Enger Druck kennzeichnet die betreffenden Abschnitte.

### 1. Der Zusammenhang zwischen den Dampfdruck- und den osmotischen Druckunterschieden.

Die Erfahrung zeigt, daß ein Dampfdruckunterschied  $\Delta p$  zwischen den dampfförmigen Phasen von Lm und Ls stets von einem osmotischen Druckunterschied  $\Delta P$  zwischen ihren flüssigen Phasen begleitet ist. Zwischen  $\Delta p$  und  $\Delta P$  besteht hierbei, wie VAN 'T HOFF gezeigt hat, ein eindeutiger und fester Zusammenhang, zu dem man durch die Überlegung gelangt, daß die gleichen Arbeitsaufwände erforderlich sind, wenn man ein Mol des Lm auf dem Wege der isothermen Destillation aus der Dampfphase des Lm in die der Ls überführt, oder wenn man die Überführung auf dem Wege der Osmose zwischen den flüssigen Phasen von Lm und Ls erfolgen läßt.

In dem Raum 1 der nebenstehenden Fig. 1 befinde sich das Lm, in 2 eine Ls, und in 3 und 4 die gesättigten Dämpfe des reinen Lm und der Ls, mit den Dampfdrücken  $p^0$  und  $p'$ . Das ganze System befinde sich bei der Temperatur  $T$  im Temperaturgleichgewicht. Unter diesen Bedingungen herrscht zwischen den Räumen 1 und 3 und den Räumen 2 und 4 Gleichgewicht, während zwischen den Räumen 3 und 4 der Dampfdruckunterschied  $\Delta p$  und zwischen den Räumen 1 und 2, die wir uns durch eine nur für das Lm durchlässige Wand getrennt denken, der osmotische Druckunterschied  $\Delta P$  besteht. Das Druckgefälle geht in beiden Fällen von dem System des reinen Lm (Räume 1 und 3) in das System der Ls (Räume 2 und 4).

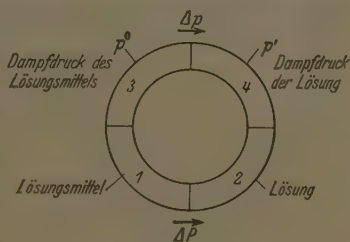


Fig. 1.

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. angew. Ch. 45 (1932) 113. Z. Physik 87 (1933) 62; 88 (1934) 806. Physik. Z. 36 (1935) 194, 321, 566; 39 (1938) 317. Z. Naturwiss. 1 (1935) 278. Liebigs Ann. Chem. 523 (1936) 30. Z. Elektrochem. 43 (1937) 28, 415; 44 (1938) 206.



In diesem System wollen wir den folgenden Kreisprozeß durchführen:

1. Wir verdampfen ein Mol des Lm aus dem Raum 1 in die Gasphase 3, wobei wir die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda_{L,m}$  hinzufügen und beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand die Arbeit  $A_1$  gewinnen.

2. Wir expandieren ein Mol des Dampfes von dem Druck  $p^0$  des Raumes 1 auf den Druck  $p'$  des Raumes 4 und gewinnen hierbei die Expansionsarbeit  $A_2$ .

3. Wir kondensieren ein Mol des Dampfes von dem Druck  $p'$  in die Ls des Raumes 4, wobei die Kondensationswärme  $\lambda_{L,s}$  frei wird und die Volumarbeit  $A_3$  aufgewendet wird.

4. Wir bringen auf dem Wege der Osmose aus der Ls (Raum 4) ein Mol des Lm in das reine Lm. Hierbei haben wir die Arbeit  $A_4$  aufzuwenden, während gleichzeitig eine Wärmetönung  $Q$  auftritt, weil die Lösung beim Entfernen eines Mols des Lm aus der Ls konzentrierter wird.

Nach den Grundsätzen der Thermodynamik muß die Summe der bei diesem Kreisprozeß aufzuwendenden Wärmemengen und Arbeitsleistungen gleich Null sein. Nach dem HESSschen Wärmesatz muß also die Differenz zwischen der Verdampfungs- und der Kondensationswärme ( $\lambda_{L,m} - \lambda_{L,s}$ ) gleich der Verdünnungswärme  $Q$  sein.

Was die zu gewinnenden und aufzuwendenden Arbeitsmengen anbetrifft, so werden die Arbeiten  $A_1$  und  $A_3$  unter der wenigstens angenähert gültigen Annahme, daß die Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen, gleich  $RT$  sein und sich somit aufheben.

Es müssen somit auch die beiden übrigbleibenden Überführungsarbeiten der Schritte 2 und 4 einander entgegengesetzt gleich sein. Wenn wir die Molvolumina des Lösungsmitteldampfes und des flüssigen Lm mit  $V_{\text{Dampf}}$  und  $V_{L,m}$  bezeichnen, erhalten wir somit die Gleichung:

$$\int_{p'}^{p^0} V_{\text{Dampf}} \Delta p = \int_{P'}^{P^0} V_{L,m} \Delta P. \quad (1)$$

Die Grenzen, zwischen denen zu integrieren ist, sind gegeben durch die Gleichungen:

$$p^0 - p' = \Delta p$$

und

$$P^0 - P' = \Delta P.$$

Die Überführungsarbeiten  $A_2$  und  $A_4$  stehen somit zueinander in bestimmten eindeutigen Beziehungen, in welche nur Eigenschaften des Lösungsmitteldampfes und des flüssigen Lm eingehen.

Um die Integrale auswerten zu können, müßten wir außer der Zustandsgleichung des Lösungsmitteldampfes auch die des flüssigen Lm kennen, d. h. wir müßten wissen, wie sich das von dem flüssigen Lm eingenommene Molvolumen beim Übergang in die Lösung ändert. Ansätze nach dieser Richtung finden sich bei H. L. CALLENDAR<sup>1)</sup>.

Für verdünnte Lösungen, d. h. wenn man annehmen kann, daß das Lm in dem reinen Lm und in der Ls dasselbe Molvolumen besitzt, und daß für die Dampfphase die Gasgesetze gelten, ergibt sich, daß sich der Dampfdruckunterschied zwischen den Dampfphasen von Lm und Ls zu dem zwischen den flüssigen

<sup>1)</sup> Näheres siehe H. L. CALLENDAR, Proc. Roy. Soc. London (A) 80 (1908) 466 und K. FREDENHAGEN, Physik. Z. 36 (1935) 194.

Phasen bestehenden osmotischen Druckunterschied verhält wie die Dichte des Dampfes ( $\varrho_{\text{Dampf}}$ ) zu der Dichte des flüssigen Lm ( $\varrho_{\text{Lm}}$ ):

$$\Delta p : \Delta P = \varrho_{\text{Dampf}} : \varrho_{\text{Lm}}. \quad (1a)$$

A. a. O.<sup>1)</sup> habe ich auf Grund der in der Literatur vorliegenden Messungen gezeigt, daß die durch die Gleichungen (1) und (1a) geforderten Beziehungen durch die Erfahrung bestätigt werden, und zwar um so weitgehender, je genauer die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zu bewerten sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die durch Gleichung (1) gegebene Beziehung zwischen  $\Delta p$  und  $\Delta P$  nicht nur für verdünnte Lösungen, sondern für den ganzen Konzentrationsbereich gilt, daß  $\Delta p$  und  $\Delta P$  im kritischen Punkt ineinander übergehen, und daß in die Ableitung dieser Beziehungen weder die Molzahl des gelösten Stoffes noch irgendwelche andere Eigenschaften desselben eingehen. Wir müssen somit schließen, daß Dampfdruckunterschied und osmotischer Druckunterschied einander äquivalente Maße ein und derselben Veränderung sind, welche das Lm durch den Auflösungsvorgang erfährt. Auf die Frage, welcher Art diese Veränderungen sind, gibt die Erkenntnis dieses Zusammenhanges keine Antwort. Wohl aber besagt dieser Zusammenhang, daß jede Erklärung, welche wir für das Zustandekommen der zwischen den Dampfphasen von Lm und Ls eintretenden Dampfdruckerniedrigungen geben können, zugleich auch das Zustandekommen der osmotischen Druckunterschiede zwischen den flüssigen Phasen erklären muß.  $\Delta p$  und  $\Delta P$  sind einander äquivalente Maße einer durch den Lösungsvorgang eingetretenen Veränderung des Lm und in ihrer Größe nur deshalb verschieden, weil die Messung dieser Veränderung in dem einen Falle zwischen den Dampfphasen, in dem anderen zwischen den flüssigen Phasen von Lm und Ls erfolgt.

## 2. Die Frage nach dem Zustandekommen der Dampfdruck- und osmotischen Druckunterschiede.

Wenn wir die Erklärungen miteinander vergleichen, welche in den Lehrbüchern für das Zustandekommen der Dampfdruck- und osmotischen Druckunterschiede gegeben werden, so finden wir nicht nur Abweichungen in mehr oder weniger nebensächlichen Punkten, sondern vielfach einander direkt widersprechende Ansichten, woraus wir den Schluß ziehen können, daß die bestehenden Theorien weitgehend als unbefriedigend empfunden werden. Die vertretenen Ansichten stützen sich hierbei einerseits auf die Arbeiten von VAN 'T HOFF und andererseits auf die von M. PLANCK.

VAN 'T HOFF hat den Versuch unternommen<sup>2)</sup>, bei Gasen ein Analogon zum osmotischen Druck zu schaffen. Hierbei ist ihm, wie später noch dargelegt wird, ein grundlegender Irrtum unterlaufen, der leider fast ein halbes Jahrhundert lang nicht erkannt wurde und die Ursache der unhaltbaren und in weiten Kreisen auch als unbefriedigend empfundenen Ansichten geworden ist, nämlich

1. daß der gelöste Stoff in dem von der Ls erfüllten Volumen tatsächlich einen dem Gasdruck gleichen Druck ausübe;

2. daß die bloße Gegenwart eines Stoffes in einem Lm genüge, um eine dem RAOULTschen Gesetz entsprechende Dampfdruckerniedrigung zu bewirken;

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. 523 (1936) 62.      <sup>2)</sup> J. H. VAN 'T HOFF, Z. physik. Chem. 5 (1890) 174.

3. daß die Dampfdruckerniedrigungen nur Funktionen der Zahl der gelösten Teilchen, aber unabhängig von ihrem Solvationszustand, d. h. von den Wechselwirkungen zwischen Lm und Gelöstem seien<sup>1)</sup>).

Wenn wir nicht auf einen Fortschritt der Wissenschaft verzichten wollen, so muß ausgesprochen werden, daß VAN 'T HOFF, obwohl ihm in vielen wesentlichen Punkten der große Aufschwung zu verdanken ist, den die Theorie der Lösungen genommen hat, durch die Aufstellung der Gasdrucktheorie des osmotischen Druckes die Ursache dafür gewesen ist, daß die Theorie der Lösungen nach ihren anfänglichen großen Erfolgen sehr bald unfruchtbar wurde und, der allgemeinen Zeitströmung folgend, in einen Formalismus erstarrte, bei dem man sich damit begnügte, Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz festzustellen und durch irgendwelche Korrekturen zu beseitigen<sup>2)</sup>).

Dieser Zustand wurde in weiten Kreisen als unbefriedigend empfunden, und ich habe in meinen Arbeiten darauf hinweisen können, daß die Gasdrucktheorie des osmotischen Druckes von vielen und namhaften Forschern bekämpft und zum Teil scharf abgelehnt wurde<sup>3)</sup>.

Neben der VAN 'T HOFFschen Gasdrucktheorie wird in den Lehrbüchern die von M. PLANCK begründete thermodynamische Theorie der Lösungen vertreten. Auch ich folge im wesentlichen den PLANCKschen Gedankengängen, weiche aber in einem entscheidenden Punkte, der der Theorie der Lösungen ein wesentlich anderes Aussehen gibt, von den PLANCKschen Ansätzen ab. Diese Abweichung ist im folgenden eingehend begründet.

Wenn wir mit  $u_0^0$  und  $v_0^0$  bzw.  $u_1^0$  und  $v_1^0$  Energien und Volumina der reinen getrennten Stoffe und mit  $n_0$  und  $n_1$  ihre Molzahlen bezeichnen, so erhalten wir nach dem ersten Hauptsatz für die Energie ( $U_{Ls}$ ) und das Volumen ( $V_{Ls}$ ) einer Ls die Gleichungen:

$$\begin{aligned} V_{Ls} &= n_0 v_0^0 + n_1 v_1^0 \pm \Delta v \\ U_{Ls} &= n_0 u_0^0 + n_1 u_1^0 \pm \Delta u, \end{aligned}$$

worin  $\Delta v$  und  $\Delta u$  die eintretenden Volumen- und Energieänderungen bedeuten. Wenn  $\Delta u$  und  $\Delta v = 0$  sind, so entsprechen diese Gleichungen dem Vorgange, der bei der Vermischung zweier idealer Gase von gleichem Partialdruck eintritt, und wir erhalten für die Partialdruckerniedrigungen das RAOULTsche Gesetz

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_1}{n_0 + n_1}.$$

Wie liegen jedoch die Verhältnisse, wenn  $\Delta u$  und  $\Delta v$  endliche Werte haben, d. h. wenn Wechselwirkungen zwischen Lm und Gelöstem eintreten? PLANCK glaubt hierbei die Annahme machen zu können, daß der gelöste Stoff beim Übergang in die Ls Änderungen seiner Energie und seines Volumens erleiden kann, ohne daß

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Physik. Z. **39** (1938) 317. <sup>2)</sup> Siehe z. B. A. FINDLAY, Der osmotische Druck. Dresden und Leipzig 1914, sowie W. OSTWALD, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 375. <sup>3)</sup> H. HELMHOLTZ, Vorlesungen über die Theorie der Wärme. Leipzig 1903. S. 321 bis 326. M. PLANCK, Wege zur physikalischen Erkenntnis. Leipzig 1933. S. 155. J. J. VAN LAAR, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Leipzig 1906. S. 4. W. NERNST, Theoretische Chemie. 8 bis 10. Aufl. Stuttgart 1921. S. 263. J. KENDALL, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 2 und 3.

as Lm selbst Veränderungen seiner Energie und seines Volumens erleidet<sup>1)</sup>. Er gelangt auf diesem Wege zu den Gleichungen:

$$V_{Ls} = n_0 v_0^0 + n_1 v_1,$$

$$U_{Ls} = n_0 u_0^0 + n_1 u_1,$$

in denen  $v_1$  und  $u_1$  Volumen und Energie des gelösten Stoffes in der Ls bedeuten, die von den Werten  $v_1^0$  und  $u_1^0$  des reinen gelösten Stoffes je nach der Größe der bei der Vermischung eintretenden Volumen- und Energieänderungen mehr oder weniger verschieden sind. PLANCK selbst hat diese Ansätze mit dem Vorbehalte aufgestellt, daß erst die Erfahrung über ihre Zulässigkeit entscheiden könne, und ich selbst habe darauf hingewiesen, daß diese Ansätze zwar formal, nicht aber physikalisch zulässig sind, weil Änderungen der Energie und des Volumens des gelösten Stoffes nur eintreten können, wenn gleichzeitig Veränderungen des Lm erfolgen. Man gelangt durch diese Überlegungen zu den von mir gegebenen Ansätzen:

$$V_{Ls} = (n_0 - x n_1) v_0^0 + n_1 v_{(AxB)}$$

$$U_{Ls} = (n_0 - x n_1) u_0^0 + n_1 u_{(AxB)},$$

worin  $x$  die Anzahl der Mole des Lm bedeutet, welche von einem Mol des gelösten Stoffes beeinflusst werden, und  $v_{(AxB)}$  und  $u_{(AxB)}$  Volumen und Energie der gebildeten Lösungskomplexe darstellen. Wegen der näheren Begründung dieser Ansätze muß ich auf meine früheren Arbeiten verweisen<sup>2)</sup>.

Ganz allgemein ergibt sich aus diesen Ansätzen, daß alle Vermischungsorgänge, welche Arbeitsleistungen (Änderungen der Entropie) entsprechen, auch Dampfdruckänderungen bewirken und dementsprechend in Rechnung gesetzt werden müssen. Im besonderen geben diese Ansätze in den zwischen Lm und Gelöstem tretenden Wechselwirkungen Wege zur Berechnung der Lösungskräfte.

### Die Frage nach den Lösungskräften, d. h. die Frage, warum die Verteilung eines Stoffes zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase nach wechselnden Verhältnissen erfolgt.

Was den Verteilungssatz anbetrifft, so wird von den Lehrbüchern wohl die Tatsache registriert, daß der Verteilungssatz in einer Reihe von Fällen mit mehr oder weniger großer Annäherung erfüllt ist, und es werden auch Bedingungen entwickelt, welche das Zweistoffsystem erfüllen muß, damit der Verteilungssatz erfüllt sein kann. Es werden aber keinerlei Versuche unternommen, um zu erklären, aus welchen Gründen ein gegebener Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark löslich ist, und es gibt eine große Anzahl von Lehrbüchern, in denen die Frage nach den Lösungskräften überhaupt nicht erörtert wird. Es ist dies auch insofern verständlich, als die Lösungskräfte in der bisher entwickelten Theorie der Lösungen überhaupt keinen Platz haben, weil gemäß dem vorhin besprochenen PLANCKschen Ansätze beim Übergang des gelösten Stoffes in die Ls eine Änderung seiner Energie erfolgen sollte, ohne daß das Lm selbst verändert wurde, d. h. ohne daß eine physikalische Ursache dieser Energieänderung vorhanden war. Eine Erweiterung der Theorie muß sich also vor allem auch die Aufgabe stellen, den Lösungskräften in der zu entwickelnden Theorie den ihnen ihrer Bedeutung nach zukommenden Platz zuzuweisen.

1) M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik. 9. Aufl. 1930. S. 225.

2) K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. 43 (1937) 28 und 44 (1938) 206.

### Der Aufbau einer Theorie der Lösungen.

Wenn wir nun darangehen, eine Theorie der Lösungen aufzustellen, welche den von VAN 'T HOFF begangenen Fehler vermeidet und unter Erweiterung und teilweiser Richtigstellung der von PLANCK gegebenen Gedankengänge die Lösungskräfte mit berücksichtigt, so muß der folgende Gedankengang vorangestellt werden: Reine, d. h. vor aussetzungslose Voraussagen sind in der Naturerkenntnis unmöglich und weder die thermodynamische noch die kinetische Betrachtungsweise können über das Verhalten eines bisher unbekannten Zweistoffsystems irgendeine Voraussage machen. Aufgabe der Naturforschung ist die Verknüpfung der zunächst einzeln gefundenen Erfahrungsergebnisse. So lange wir hierbei auf empirischem Wege nur rein formale Verknüpfungen gefunden haben, können wir wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, daß sich ein System in bestimmter Richtung so oder so verhalten wird, weil dies dem Verhalten anderer ähnlicher Systeme entspricht; aber wir können diesen Schluß niemals mit Sicherheit ziehen. Anders ist es, sobald wir die physikalischen chemischen Zusammenhänge erkannt haben, welche die einzelnen Erfahrungsergebnisse ursächlich miteinander verknüpfen. Auf Grund von ursächlich erkannten Zusammenhängen können wir mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß ein System, welches gewisse Eigenschaften besitzt, auch alle jene anderen Eigenschaften besitzen muß, die mit den ersteren ursächlich und gesetzmäßig verknüpft sind.

Sowohl die thermodynamische wie die kinetische Betrachtungsweise können dementsprechend nicht anders vorgehen, als daß sie von irgendwelchen Kenntnissen Gebrauch machen, welche über das betreffende Zweistoffsystem vorliegen, und dann auf Grund von schon vorher erkannten gesetzmäßigen Zusammenhängen den Schluß ziehen und die Voraussage machen, wie sich das betreffende System in bestimmten anderen noch nicht untersuchten Richtungen verhalten muß. Wenn wir hierbei zu einfachen und durchsichtigen Ergebnissen gelangen wollen, so müssen wir, wie es PH. LENARD<sup>1)</sup> als die Grundregel aller Naturforschung hinstellt, einfache Versuchsbedingungen schaffen und klare Fragen stellen.

In diesem Sinne wollen wir im folgenden vorgehen und zunächst nicht nur möglichst einfache Zweistoffsysteme, d. h. Gemische zweier

<sup>1)</sup> PH. LENARD, Über Kathodenstrahlen, Nobel-Vorlesung. 2. Aufl. Leipzig 1922.



idealer Gase wählen, sondern auch vorschreiben, daß die Vermischung dieser beiden Gase unter möglichst einfachen und durchsichtigen Veruchsbedingungen erfolgen soll. Erst wenn wir erkannt haben, zu welchen Gesetzmäßigkeiten wir bei diesen Idealsystemen und unter den vorgeschriebenen Idealbedingungen gelangen, werden wir zu der Behandlung flüssiger Lösungen übergehen und sehen, wieweit wir die bei diesen realen Lösungen vorliegenden Verhältnisse auf die behandelten Idealsysteme zurückführen können.

Wenn wir hierbei von gasförmigen Systemen ausgehen, so ist dies auch insofern berechtigt, als sowohl die Thermodynamik wie die Kinetik nur die Systeme idealer Gase abschließend und eindeutig zu behandeln vermag und bei anderen Systemen nur soweit eindeutige Ergebnisse gestatten, als eine Zurückführung auf das Verhalten idealer Gase — etwa durch den PLANCKschen Idealprozeß — durchführbar ist. Wir folgen hierbei dem von PLANCK eingeschlagenen Gedankenwege, nur in umgekehrter Reihenfolge. Während PLANCK die flüssigen Lösungen durch seinen Idealprozeß in eine ideale Gasphase überführt und hiermit den notwendigen Anschluß an das Verhalten idealer Gase erreicht, gehen wir von den gasförmigen Systemen aus und diskutieren die Frage, wieweit wir die für ideale Gase eindeutigen thermodynamischen Zusammenhänge auf nicht ideale oder flüssige Lösungen übertragen können.

## Die Änderungen der Partialdrucke zweier Gase, wenn ihre Vermischung unter bestimmten vorgeschriebenen Bedingungen erfolgt.

### 1. Der VAN 'T HOFFsche Vermischungsvorgang.

Mit Hilfe von Stempeln und halbdurchlässigen Wänden können wir zwei ideale Gase ohne Arbeitsaufwand so miteinander vermischen oder voneinander trennen, daß die einzelnen Gase bei dem Vermischungs- oder Trennungsvorgang keine Änderung der von ihnen eingenommenen Volumina und ausgeübten Partialdrucke erleiden, und daß die Gase im vermischten und unvermischten Zustande den gleichen Energieinhalt besitzen<sup>1)</sup>. Der Gesamtdruck  $P$  in der Mischung ist hierbei gleich der Summe der Partialdrucke  $p_A^0 + p_B^0$ , den die Gase vor der Vermischung oder in dem Gemisch selbst einnehmen. Der Vermischungsvorgang selbst bedingt also keine Änderung der Partialdrucke und erfolgt ohne Arbeitsleistung oder Entropieänderung. In

<sup>1)</sup> M. PLANCK, Thermodynamik. 9. Aufl. 1930. S. 214.

thermodynamischer Formulierung wird diesem Vermischungsvorgang durch die folgenden Gleichungen genügt:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0, \quad (1a)$$

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0. \quad (1b)$$

Kinetisch betrachtet lassen sich die Bedingungen für den eben besprochenen Vermischungsvorgang so formulieren, daß sich jedes der miteinander vermischten Gase gegenüber dem anderen wie ein leerer Raum verhält. Man sieht, daß nur wirklich ideale Gase diesen Bedingungen genügen, und daß sich schon bei realen Gasen Abweichungen einstellen müssen, weil unter dem Einfluß der VAN DER WAALSSchen oder zwischenmolekularen Kräfte der nach der Mischung ausgeübte Gesamtdruck nicht mehr gleich der Summe der Partialdrucke sein wird, welchen die Gase vor der Vermischung einnehmen.

## 2. Der PLANCKSche Vermischungsvorgang.

Wenn man  $n_1$  und  $n_2$  Mole zweier idealer und gegeneinander in differenter Gase von gleichen Partialdrucken, welche die Volumina  $n_1 v_A^0$  und  $n_2 v_B^0$  einnehmen, unter Konstanthaltung des Druckes miteinander vermischt, so erfüllt jedes der beiden Gase nach der Vermischung ein Gesamtvolumen  $V_{Ls}$ , das durch die Gleichung gegeben ist:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0.$$

Da nach der Vermischung von jedem der beiden Gase das Gesamtvolumen  $V_{Ls}$  eingenommen wird, so ist hierdurch nach den Gasgesetzen eine Änderung der Partialdrucke bedingt, welche der Änderung der Volumina umgekehrt proportional ist, gemäß der Gleichung

$$p_A^0 : p_A = (n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0) : n_1 v_A^0. \quad (1)$$

Für die relative Druckerniedrigung folgt hieraus die Beziehung:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2 v_B^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}. \quad (1a)$$

Da ideale Gase unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur die gleichen Molvolumina einnehmen und da die vorgeschriebene Vermischung der beiden Gase bei gleichen Partialdrucken erfolgen soll, so ist für ideale Gase unter den gegebenen Bedingungen

$$v_B^0 = v_A^0, \quad (1b)$$

und aus der Gleichung (1a) folgt somit für Mischungen idealer Gase von gleichem Partialdruck mit aller Strenge die RAOULT-PLANCKSche Gleichung:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1c)$$

Wenn wir die Bedingungen, welche bei der Vermischung zweier Gase erfüllt sein müssen, damit wir zu diesem Gesetz gelangen, thermodynamisch formulieren wollen, so müssen wir uns daran erinnern, daß die Energie eines idealen Gases unabhängig vom Volumen ist:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Die thermodynamischen Bedingungen, denen zwei Gase genügen müssen, damit bei ihrer Vermischung das RAOULT-PLANCKSCHE Gesetz erfüllt ist, sind somit durch folgende Gleichungen gegeben:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0, \quad (\text{II a})$$

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0, \quad (\text{II b})$$

$$v_A^0 = v_B^0. \quad (\text{II c})$$

Wenn wir die aus dem Verhalten idealer Gase abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gemäß der Denkweise der Thermodynamik auf andere Systeme ausdehnen, gelangen wir zu dem Schluß, daß alle Systeme, welche den drei Bedingungsgleichungen (II) genügen, auch dem RAOULT-PLANCKSCHE Gesetz gehorchen müssen.

Wenn nur die Gleichungen (II a) und (II b) erfüllt sind, nicht aber die Gleichung (II c), so sollte das betreffende System eine Dampfdruckerniedrigung gemäß Gleichung (1 a) ergeben, welche noch dem bei idealen Gasen freilich nicht möglichen Fall Rechnung trägt, daß die miteinander vermischten Stoffe keine gleichen Molvolumina einnehmen.

Wenn man in der üblichen Weise den Molenbruch als Abszisse und die Partialdrucke als Ordinaten aufzeichnet, so geben die

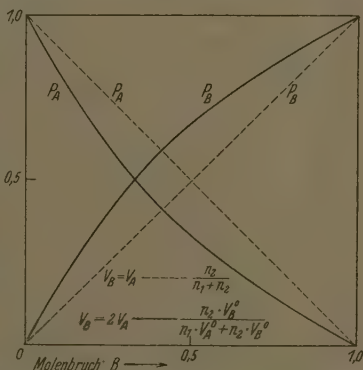


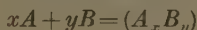
Fig. 2.

gestrichelten Kurven in Fig. 2 den Verlauf der Partialdruckkurven wieder für den Fall, daß  $v_A^0 = v_B^0$  ist. Für den Fall, daß die Gleichheit der Molvolumina nicht gegeben ist, sondern daß beispielsweise  $v_A^0$  im ganzen Konzentrationsbereich gleich  $1/2 v_B^0$  ist, stellen die ausgezogenen den Verlauf der Partialdruckkurven von A und B dar. Man sieht, daß die Neigungen der Partialdruckkurven der beiden Komponenten bei gleichem Molenbruch einander entgegengesetzt sind,

wie es dem DUHEM-MARGULESSchen Gesetz entspricht. Aus den aufgestellten Gleichungen ergibt sich dieses Verhalten als selbstverständlich, da der Verlauf der beiden Kurven durch die wechselseitige Raumverdrängung der beiden miteinander vermischten Stoffe bedingt ist.

**Der FREDENHAGENSche Vermischungsvorgang zweier Gase unter Eintritt chemischer Reaktionen nach stöchiometrischen Verhältnissen.**

Wir haben bisher die Vermischung zweier idealer und gegeneinander indifferenten Gase behandelt und wollen nun die letztere Beschränkung fortlassen und annehmen, daß die Gase  $A$  und  $B$  miteinander in stöchiometrischen Verhältnissen nach der Gleichung



reagieren, wobei wir zugleich annehmen wollen, daß die gebildete Verbindung  $(A_x B_y)$  sich ebenfalls wie ein ideales Gas verhält. Der Eintritt derartiger Reaktionen muß die Teildrucke der miteinander vermischten Gase beeinflussen.

Wenn man  $n_1$  Mole  $A$  und  $n_2$  Mole  $B$  vermischt und diese miteinander unter Bildung von  $n_3$  Molen  $(AB)$  reagieren, so werden die Anfangskonzentrationen von  $A$  und  $B$  Verminderungen erfahren, die einerseits von den Vermischungsbedingungen und andererseits von den  $K$ -Werten der Reaktion abhängen. Nach der Vermischung, aber vor Eintritt der Reaktion seien in dem Volumen  $V_{Ls}$  der Ls  $n_1$  Mole  $A$  und  $n_2$  Mole  $B$  vorhanden. Wenn nach Einstellung des Gleichgewichtes  $n_3$  Mole  $(AB)$  gebildet sind, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung gelten:

$$\frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)}{n_3} = K.$$

Für die Vorgänge, unter denen die Vermischung der beiden Gase vor Eintritt der Reaktion erfolgen soll, wollen wir die beiden folgenden Bedingungen vorschreiben:

1. In einem gegebenen Volumen  $V_{Ls}$  soll vor Eintritt der Reaktion die Summe der Molzahlen von  $A$  und  $B$  stets denselben Wert haben:

$$n_1 A + n_2 B = \text{const.}$$

2. Zu den  $n_1$  Molen  $A$ , welche sich in dem gegebenen Volumen  $V_{Ls}$  befinden, werden Mole  $B$  in steigender Anzahl hinzugesetzt, so daß die Summe der in  $V_{Ls}$  vorhandenen Mole  $n_1 A + n_2 B$  dauernd anwächst, bis  $n_2 B = n_1 A$  geworden ist.

Im folgenden seien die Partialdruckveränderungen berechnet, welche eintreten, wenn die Gase unter den angegebenen Bedingungen miteinander vermischt werden und wenn alsdann eine chemische Reaktion erfolgt:

Fall 1. Wir bringen in ein gegebenes Volumen  $V_{Ls}$   $n_1$  Mole  $A$  und  $n_2$  Mole  $B$  vom gleichen Partialdruck  $p^0$  und wählen die Molverhältnisse von  $A$  und  $B$  so, daß  $n_1 A + n_2 B = 1$ , d. h. daß in  $V_{Ls}$  vor Eintritt der Reaktion stets die gleiche Gesamtzahl von Molen vorhanden ist. Wir lassen sich die Gase alsdann miteinander ver-

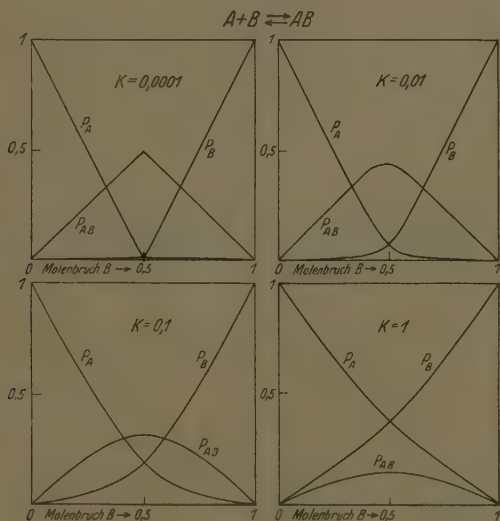


Fig. 3.

nischen, womit eine Erniedrigung ihrer anfangs gleichen Partialdrucke gemäß dem PLANCKSchen Vermischungsvorgang erfolgt. Nach erfolgter Vermischung möge dann die chemische Reaktion einsetzen, welche eine weitere Erniedrigung der Partialdrucke zur Folge hat. Die sich unter diesen Bedingungen ergebenden Änderungen der Partialdrucke der beiden Gase haben die Herren Dr. BANTHIEN und W. SCHULZE für verschiedene  $K$ -Werte berechnet und in Fig. 3 für das Reaktionsverhältnis 1:1 graphisch dargestellt.

Als Abszissen sind die Molprozente von  $A$  und  $B$  aufgetragen, welche vor Eintritt der Reaktion in dem Gemisch vorhanden waren.



Die Ordinaten geben die Teildrucke  $p_A$ ,  $p_B$  und  $p_{(AB)}$  wieder, welche nach Herstellung des Gleichgewichtes vorhanden sind und den Molzahlen  $(n_1 - n_3)$ ;  $(n_2 - n_3)$  und  $n_3$  entsprechen. Die Teildrucke  $p_A^0$  und  $p_B^0$ , welche den Molenbrüchen 1 entsprechen, sind hierbei als Einheit genommen. Der maximale Teildruck, welchen die Verbindung  $(AB)$  erreichen kann, ist gleich der Hälfte dieses Einheitsdruckes.

Für die Fälle, daß die Reaktionen zwischen  $A$  und  $B$  nicht monomolekular, sondern in anderen stöchiometrischen Verhältnissen er-

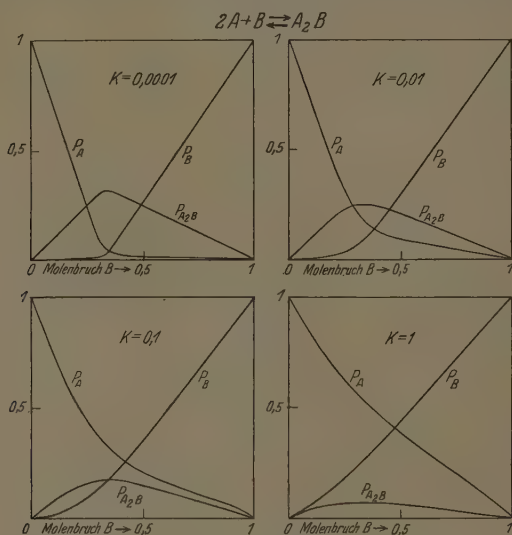


Fig. 4.

folgen, erfolgen die Druckänderungen der beiden Gase nach anderen Gesetzen. Die Fig. 4 und 5 geben eine graphische Darstellung der Änderungen der Teildrucke von  $A$  und  $B$ , wenn die Reaktion zwischen ihnen in den Verhältnissen 2:1 bzw. 3:1 erfolgt.

Aus den Fig. 3 bis 5 ersieht man, daß der Verlauf der sich unter diesen Bedingungen ergebenden Partialdruckkurven außer von dem Verhältnis der miteinander reagierenden Molekülmzahlen wesentlich von der Größe der zwischen den beiden Gasen wirkenden Affinitäten abhängt. Mit abnehmenden Affinitäten, d. h. mit zunehmenden Werten der Dissoziationskonstanten  $K$  gehen die Partialdruckkurven

allmählich in die Gerade über, welche dem RAOULT-PLANCKSchen Gesetz entspricht, und welche sich ergibt, wenn die miteinander vermischten Gase gegeneinander indifferent sind. Die für die Dissoziationskonstanten  $K=1$  in Fig. 3 bis 5 gezeichneten Partialdruckkurven zeigen deutlich die Annäherung an die Gerade des RAOULT-PLANCKSchen Gesetzes. Mit zunehmenden Affinitäten, d. h. mit abnehmenden Werten der Dissoziationskonstanten ändern die Partialdruckkurven ihren Verlauf ganz wesentlich. Je kleiner die  $K$ -Werte sind, und je vollständiger somit die Verbindungsbildung zwischen den beiden

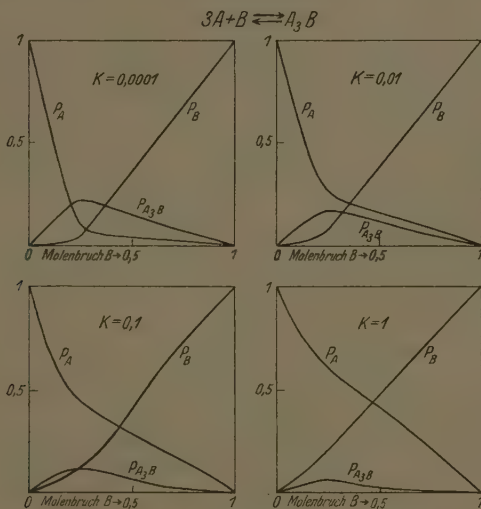
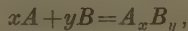


Fig. 5.

Komponenten erfolgt, um so mehr verlaufen die Teildruckkurven nahezu geradlinig bis in die Nähe ihres Schnittpunktes, zeigen dann eine scharfe Umbiegung und nähern sich asymptotisch dem Werte Null. Die Lage der Schnittpunkte selbst ist von dem stöchiometrischen Bindungsverhältnis zwischen beiden Komponenten und von den  $K$ -Werten abhängig und liegt für die Reaktion:



und für hinreichend kleine  $K$ -Werte bei einem Mischungsverhältnis, das in Tabelle 1, auf die wir im nächsten Abschnitt nochmals zurückkommen werden, in Mol-% von  $B$  angegeben ist:

Tabelle 1.

$x$	$y$	Mol-% $B$
4	1	20
3	1	25
2	1	33·3
1	1	50
1	2	66·6
1	3	75
1	4	80

Bei unendlicher Affinität liegen diese Schnittpunkte auf der Abszissenachse, wobei gleichzeitig  $p(A)$  und  $p(B)$  die Werte Null annehmen. Bei geringerem Werte der Affinitäten liegen die Schnittpunkte bei endlichen Werten der Partialdrucke beider Komponenten. Ferner erfahren die Schnittpunkte mit abnehmenden Affinitäten eine Verschiebung, bis bei gegeneinander völlig indifferenten Gasen die Schnittpunkte stets bei 50 Mol-% liegen. Hiermit kommt wiederum zum Ausdruck, daß mit abnehmenden Affinitäten zwischen  $A$  und  $B$  der hier behandelte Vermischungsvorgang allmählich in den PLANCKschen übergeht.

In den Fig. 3 und 5 sind außer den Partialdruckkurven von  $A$  und  $B$  auch die Partialdruckkurven der sich bildenden Verbindungen  $AB$ ,  $A_2B$  bzw.  $A_3B$  eingezeichnet. Man sieht, daß die Partialdruckkurven der gebildeten Verbindungen durch Maxima gehen, welche um so steiler ausgebildet sind, je größer die Affinitäten zwischen beiden Stoffen sind.

Aus den gegebenen Zusammenhängen folgt weiter, daß die Partialdruckkurven der beiden Gase  $A$  und  $B$  ursächlich zusammenhängen, daß ihr Verlauf durch den gleichen Vorgang bedingt ist, und daß darum stets die eine Kurve aus der anderen berechnet werden kann (Gesetz von DUHEM-MARGULES).

Die Änderung der Partialdrucke mit dem Mischungsverhältnis.

Fall 1. Für die Änderung der Partialdrucke mit dem Mischungsverhältnis ergeben sich unter den vorgeschriebenen Vermischungs- und Reaktionsbedingungen sehr einfache Beziehungen. Nach Voraussetzung befindet sich in dem Volumen  $V_{Ls}$  vor Eintritt der Reaktion stets die gleiche Gesamtzahl von Molen:

$$n_1A + n_2B = n_0,$$

wobei wir  $n_0 = 1$  setzen. Vor der Vermischung haben diese Gase den gleichen Partialdruck  $p^0$ , der zugleich gleich dem Partialdruck  $p_A^0$  ist, den die einzelnen Gase in dem Volumen  $V_{Ls}$  bei dem Molenbruch 1 einnehmen, bei dem ja  $n_1 A = n_0$  ist. Wenn wir die eintretenden Druckänderungen auf diesen Ausgangsdruck  $p^0$  beziehen, so erhalten wir für die bei dem Molenbruch  $n_1$ , bei dem sich in  $V_{Ls}$  nur  $(n_0 - n_2)$  Mole  $A$  befinden, infolge der Vermischung eintretende Druckverminderung auf  $p_A^{n_1}$  die Beziehung:

$$p_A^0 : p_A^{n_1} = n_0 : (n_0 - n_2)$$

oder

$$(p_A^0 - p_A^{n_1}) = \Delta p_A = n_2.$$

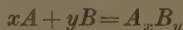
Wenn nun nach der Vermischung zwischen  $A$  und  $B$  eine Reaktion eintritt, bei der unter Voraussetzung großer Affinität die vorhandenen  $n_2$  Mole  $B$   $x n_2$  Mole  $A$  binden, so tritt eine weitere Druckerniedrigung ein, und wir erhalten für die als Folge der Vermischung und der eintretenden Reaktion insgesamt eintretenden Druckerniedrigung die Beziehung:

$$p_A^0 : (p_A^0 - p_A^{n_1}) = n_0 : (n_0 - (1 + x)n_2)$$

oder

$$\Delta p_A = (1 + x)n_2.$$

Für das allgemeine Reaktionsschema



ist die Druckabnahme gegeben durch die Gleichung:

$$\Delta p_A = \left(1 + \frac{x}{y}\right) n_2$$

und für den anderen Reaktionspartner durch die entsprechende Gleichung:

$$\Delta p_B = \left(1 + \frac{y}{x}\right) n_1.$$

Die Druckabnahme wird also gleich 1, wenn  $(1 + x/y)n_2 = 1$  ist. In Tabelle 1 sind die Werte der Mol-%  $B$  zusammengestellt, bei denen bei gegebenen Werten von  $x$  und  $y$  die Druckabnahme von  $A = 1$  wird, bei denen also der Schnittpunkt beider Partialdruckkurven für den Fall unendlich großer Affinität auf der Abszissenachse liegen müßte.

Fall 2. Unter den für diesen Fall vorgeschriebenen Bedingungen befinden sich in einem gegebenen Volumen  $V_{Ls}$ , das konstant gehalten wird, zunächst  $n_1^0$  Mole  $A$  von dem Ausgangspartialdruck  $p_A^0$ . In dieses Volumen sollen nun entsprechend einem VAN 'T HOFFSchen Vermischungsvorgange Mole eines zweiten Gases  $B$  in steigender Anzahl hineingebracht werden. Nach den früheren Darlegungen ist es selbst-

verständlich, daß der Partialdruck von  $A$  durch das Hinzufügen der Mole  $B$  unter diesen Bedingungen keine Änderung erfährt. Eine solche wird aber eintreten, sobald die beiden Gase miteinander reagieren. Die eintretenden Druckänderungen hängen natürlich wieder von den  $K$ -Werten und den miteinander reagierenden Moleküllzahlen ab und sind von Herrn W. SCHULZE für einige charakteristische Fälle berechnet und in den Fig. 6 bis 8 graphisch zur Darstellung gebracht. Die Ergebnisse ähneln den in den Fig. 3 bis 5 dargestellten sind jedoch insofern verschieden, als die Partialdruckkurven bei

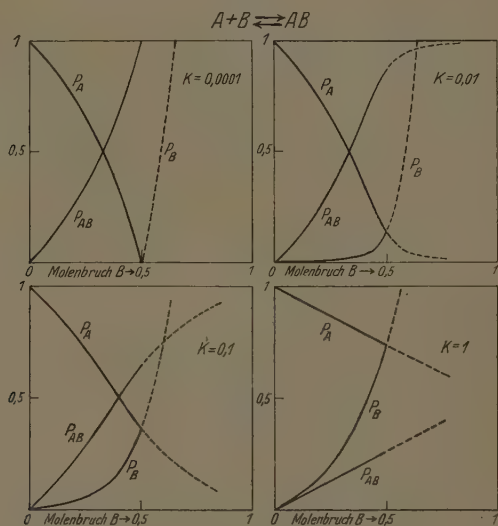


Fig. 6.

fehlender Verbindungsbildung nicht in die RAOULT-PLANCKSche Geraden übergehen, sondern parallel der Abszissenachse verlaufen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß in diesem Falle ein Vermischungsvorgang nach VAN 'T HOFF vorliegt, der keine Änderung der Partialdrucke bedingt.

Eine Verschiedenheit besteht ferner noch in folgendem. Die in dem Volumen  $V_{Ls}$  vorhandene Molzahl von  $A$  bleibt unter den in diesem Fall vorgeschriebenen Bedingungen konstant, so daß das Mischungsverhältnis  $n_2/(n_1+n_2)=1$  erst bei Hinzufügung einer unendlich großen Anzahl von Molen  $B$  erreicht sein würde. Es ist des



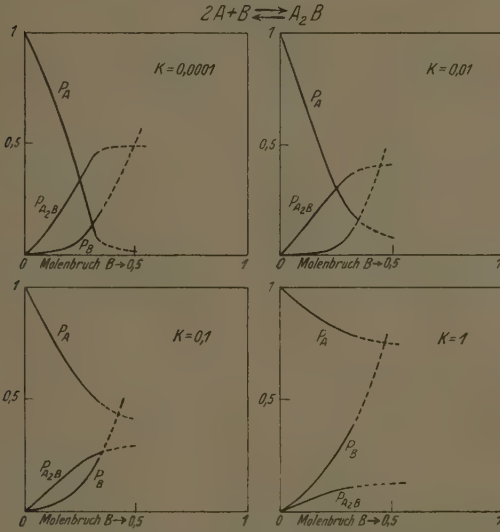


Fig. 7.

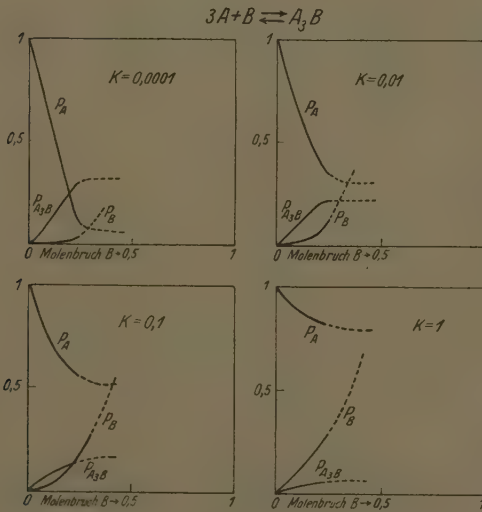


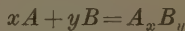
Fig. 8.

halb auch nicht möglich, auf diesem Wege die Partialdruckkurven von  $A$  und  $B$  symmetrisch zu erhalten. Man kann vielmehr nur so verfahren, daß man einmal von einer gegebenen Anzahl von Molen  $A$  ausgeht und Mole  $B$  solange hinzusetzt, bis die Mole  $A$  durch die Reaktion völlig aufgebraucht sind, und das andere Mal von einer gleichen Zahl von Molen  $B$  ausgeht und Mole  $A$  in analoger Weise hinzusetzt. Infolgedessen sind in den Fig. 6 bis 8 die Partialdruckkurven auch nur bis zu dem Molenbruch gezeichnet, bei dem bei unendlich großer Affinität die anfangs vorhandene Komponente durch die Hinzufügung der zweiten völlig aufgebraucht wäre.

Die sich unter diesen Vermischungs- und Reaktionsbedingungen ergebenden Änderungen der Partialdrucke mit dem Mischungsverhältnis lassen sich wiederum in einfacher Weise berechnen. Wenn man zu  $n_1$  Molen  $A$ , die sich in dem Volumen  $V_{Ls}$  befinden,  $n_2$  Mole  $B$  hinzufügt, so werden, sofern  $n_1 \gg n_2$  und sofern die Affinität zwischen  $A$  und  $B$  hinreichend groß ist, die hinzugefügten  $n_2$  Mole  $B$  völlig verbraucht und  $n_2$  Mole  $(AB)$  gebildet werden. In dem Volumen befinden sich also nach Eintritt der Reaktion nur noch  $(n_1 - n_2)$  Mole  $A$ , während aus den hinzugefügten  $n_2$  Molen  $B$  durch Verbindung mit einer gleichen Anzahl von Molen  $A$   $n_2$  Mole  $(AB)$  entstanden sind. Der von  $A$  ausgeübte Teildruck nimmt hierbei im Verhältnis seiner verringerten Molekelzahl ab, wobei sich für hinreichend große Affinitäten als Grenzwert die Gleichung ergibt:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Für das allgemeine Reaktionsschema



erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{x n_2}{y n_1}$$

und entsprechend für die Partialdruckerniedrigungen der anderen Komponente

$$\frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{y n_1}{x n_2}$$

Die vorstehend für die Fälle 1 und 2 gegebenen Ausführungen seien noch durch drei für beide geltende Zusätze ergänzt:

1. Wir haben bisher angenommen, daß die Reaktionen zwischen den beiden Komponenten nur in einem bestimmten Verhältnis er-

folgen. Wenn sich jedoch nebeneinander mehrere Verbindungen bilden, muß bei der Berechnung der eintretenden Partialdruckänderungen diesem Umstande Rechnung getragen werden. Sofern wir aber wissen, welche Verbindungen sich bilden und welche Affinitätskonstanten für ihre Bildungen maßgebend sind, können wir die eintretenden Partialdruckänderungen als eine Überlagerung der verschiedenen Einzelvorgänge berechnen.

2. Wenn in dem Gasgemisch außer den eben erörterten noch andere Reaktionen stattfinden, wie z. B. Assoziationen zwischen den Molekeln desselben Stoffes, so lassen sich auch diese berücksichtigen und die hierdurch entstehenden Partialdruckänderungen berechnen, sofern man die Massenwirkungskonstanten der einzelnen Assoziationsvorgänge kennt. Die eintretenden Partialdruckänderungen ergeben sich stets als eine Überlagerung aller Vorgänge, welche in dem Gemisch stattfinden. Wir wollen aber im folgenden von diesen weiteren Komplikationen absehen.

3. Aus den gegebenen Darlegungen folgt, daß der Verlauf der Partialdruckkurven der beiden Komponenten eines Zweigassystems durch die bei der Vermischung erfolgenden Vorgänge bedingt und ursächlich miteinander verknüpft ist. Sobald man die zwischen den beiden Komponenten erfolgenden Vorgänge kennt, kann man den Verlauf der beiden Partialdruckkurven einzeln berechnen, oder man kann auch den Verlauf der Partialdruckkurve des einen Gases aus dem bekannten Verlauf der Partialdruckkurve des anderen Gases ableiten (Gesetz von DUHEM-MARGULES).

### Die thermodynamischen Bedingungen für die von chemischen Reaktionen begleiteten FREDENHAGENSCHEN Vermischungsvorgänge.

Wenn wir die thermodynamischen Bedingungen zu formulieren versuchen, denen ein System zweier idealer, aber miteinander reagierender Gase genügen muß, damit die eintretenden Partialdruckerniedrigungen den eben für zwei bestimmte Fälle abgeleiteten Gleichungen genügen, so gelangen wir zu den folgenden Bedingungen:

Fall 1.

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0, \quad (\text{III a})$$

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 - \Delta U, \quad (\text{III b})$$

$$\Delta U = \frac{n_2}{y} Q, \quad (\text{III c})$$

wobei  $Q$  definiert ist als die Wärmetönung der zwischen  $A$  und  $B$  eintretenden Reaktion:

$$x A + y B = (A_x B_y) + Q. \quad (\text{III d})$$

Fall 2.

Für diesen Fall bleiben die energetischen Bedingungsgleichungen (III b), (III c) und (III d) dieselben; an Stelle der Volumbedingungsgleichung (III a) tritt jedoch die folgende:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0. \quad (\text{III a}_2)$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß das Volumen der entstehenden  $Ls$  trotz Hinzufügung des zweiten Stoffes gleich dem Volumen des als  $Lm$  dienenden Stoffes bleiben soll. Wir können diese Gleichung auch durch die folgenden ersetzen:

$$\begin{aligned} V_{Ls} &= n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0 - \Delta V \\ \Delta V &= -n_2 v_B^0. \end{aligned} \quad (\text{III a}_2)$$

Diese Gleichungen besagen, daß das Volumen des gelösten Stoffes beim Auflösungsvorgang überhaupt nicht in die Erscheinung treten, sondern verschwinden soll. Die physikalisch-chemische Deutung für dieses Verschwinden finden wir in den den Lösungsvorgang begleitenden chemischen Reaktionen<sup>1)</sup>. Da bei den hier erörterten Lösungsvorgängen Verbindungsbildungen nach einem gegebenen Reaktionsschema eintreten sollen, so sehen wir, daß diesen Bedingungsgleichungen genügt wird, wenn

$$x v_A^0 = v(A_x B_y)$$

ist, d. h. wenn das Volumen der entstehenden Verbindung  $v(A_x B_y)$  gerade so groß ist wie das Volumen der in ihr enthaltenen Mole des als  $Lm$  dienenden Stoffes. Wenn wir annehmen, daß in der  $Ls$   $n_3$  Mole der Verbindung  $(A_x B_y)$  gebildet werden, so können wir die Bedingungsgleichung für Fall 2 in der folgenden Form formulieren, welche dem eintretenden chemischen Vorgang Rechnung trägt:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 = (n_1 - n_3 x) v_A^0 + n_3 v(A_x B_y). \quad (\text{III a}_2)$$

In analoger Weise können wir auch die Volumbedingungsgleichung für Fall 1 unter Einbeziehung der eintretenden chemischen Vorgänge anschaulicher formulieren. In diesem Fall soll nämlich das Volumen der entstehenden Verbindung gleich der Summe der Volumina der in ihr enthaltenen Mole der beiden miteinander reagierenden Stoffe sein:

$$x v_A^0 + y v_B^0 = v(A_x B_y),$$

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. 43 (1937) 28.

so daß wir für die Bedingungsgleichung für Fall 1 erhalten:

$$\begin{aligned} V_{Ls} &= n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0 \\ &= (n_1 - x n_3) v_A^0 + (n_2 - y n_3) v_B^0 + n_3 v(A_x B_y). \end{aligned} \quad (\text{IIIa}_1)$$

Fall 1 hat also zur Voraussetzung, daß die Verbindungsbildung aus den Komponenten ohne Eintritt einer Volumänderung erfolgt, während Fall 2 voraussetzt, daß das Volumen der gebildeten Verbindung gleich dem Volumen der in ihr enthaltenen Mole des als um dienenden Stoffes ist. Es handelt sich also um Grenzbedingungen, welche im allgemeinen nicht erfüllt sind, und es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß alle Abweichungen von diesen Bedingungen sich auch darin äußern müssen, daß die eintretenden Partialdruck- bzw. Dampfdruckänderungen den für diese Grenzfälle abgeleiteten Gesetzen nicht streng gehorchen, sondern Abweichungen zeigen müssen, und zwar in dem Sinne, daß die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen zwischen den Werten  $n_2/n_1$  bzw.  $n_2/(n_1 + n_2)$  liegen, welche wir für diese Grenzfälle abgeleitet haben.

Im Anschluß hieran sei noch die Frage erörtert, ob es möglich ist, die eintretenden Partial- bzw. Dampfdruckerniedrigungen voraus zu berechnen, wenn nur die bei Herstellung der  $Ls$  aus den genannten Komponenten auftretenden Volum- bzw. Energieänderungen  $\Delta V$  und  $\Delta U$  bekannt sind. Dies ist offenbar nicht der Fall, sondern es ist dazu noch nötig, daß wir auch die Einzelvorgänge kennen, welche  $\Delta V$  und  $\Delta U$  bedingen, d. h. wir müssen auch die zwischen den beiden Stoffen eintretenden molekularen Vorgänge kennen, wenn wir die eintretenden Dampfdruckerniedrigungen wirklich berechnen wollen. Um zu den hierzu nötigen Kenntnissen zu kommen ist es einerseits möglich, daß wir auf irgendeinem unabhängigen Wege feststellen, was für Verbindungen zwischen den beiden miteinander vermischten Stoffen eintreten, oder daß wir die eintretenden Dampfdruckänderungen bestimmen und rückwärts errechnen, daß sie nur durch einen bestimmten Vorgang erklärt werden können. Hiermit aber ist auch gesagt, daß es im allgemeinen unmöglich ist, für die Berechnung der unter beliebigen Voraussetzungen eintretenden Partial- bzw. Dampfdruckerniedrigungen eine allgemeine thermodynamische Formel aufzustellen, welche nur die auftretenden Volum- und Energieänderungen enthält und die eintretenden molekularen Vorgänge unberücksichtigt läßt.



### Übersicht über die bisherigen Ergebnisse.

Wir haben für verschiedene Vermischungs- und Reaktionsbedingungen eine Reihe von verschiedenen Partialdruckerniedrigungsgesetzen abgeleitet, die wir miteinander vergleichen wollen. In Fig. 9 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Kurve 1 entspricht dem PLANCK-RAOULTschen Gesetz  $n_2/(n_1 + n_2)$ , bei dem die Ursache der Dampfdruckerniedrigung allein in der mit dem Vermischungsvorgang verbundenen Veränderung des Volumens liegt, das eine bestimmte Anzahl von Molen eines Gases vor und nach der Vermischung ein-

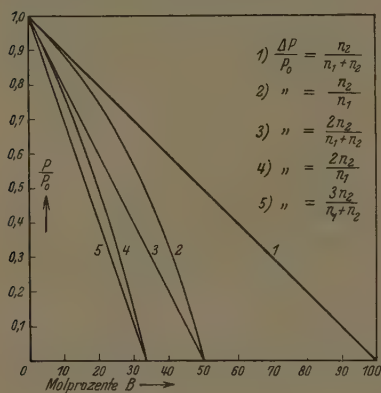


Fig. 9.

nimmt. Die Kurven 2 und 4 entsprechen den Erniedrigungsgesetzen  $n_2/n_1$  und  $2n_2/n_1$ , welche unter den Bedingungen gelten, daß das Volumen der entstehenden Ls gleich dem Volumen des Lm bleibt, und daß die eintretenden Partialdruckerniedrigungen allein durch die in den Verhältnissen 1:1 bzw. 2:1 erfolgenden Reaktionen verursacht werden. Die Kurven 3 und 5 endlich entsprechen den Erniedrigungsgesetzen

$$2n_2/(n_1 + n_2) \text{ und } 3n_2/(n_1 + n_2),$$

welche unter den Bedingungen gelten, daß gleichzeitig Volumänderungen und chemische Umsetzungen eintreten, und welche somit eine Überlagerung der Kurven 2 und 4 mit der Kurve 1 darstellen.

Alle diese Erniedrigungsgesetze sind zunächst für ideale Gase unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die miteinander vermischten Stoffe gleiche Molvolumina haben, daß außer den angenommenen keine weiteren Reaktionen erfolgen, und daß keine zwischenmolekularen Kräfte auftreten. Es braucht wohl kaum betont zu werden, daß alle diese Gesetze theoretisch in gleich einwandfreier Weise begründet sind, und daß es sich bei der Übertragung auf flüssige Lösungen nur darum handelt, zu prüfen, welchen Bedingungen die einzelnen Systeme genügen, und die Abweichungen zu berücksichtigen, welche durch das Auftreten zwischenmolekularer Kräfte sowie dadurch bedingt sind, daß die miteinander vermischten Stoffe nicht gleiche Molvolumina besitzen.

### **Die Mitberücksichtigung der VAN DER WAALSSchen oder zwischenmolekularen Kräfte.**

Wenn die Wechselwirkungen zwischen den beiden miteinander vermischten Stoffen nicht nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, sondern in unbestimmten Verhältnissen erfolgen, so sprechen wir von VAN DER WAALSSchen oder zwischenmolekularen Kräften. Nach unseren heutigen Kenntnissen dieser Kräfte ist in diesen Fällen eine Vorausberechnung der eintretenden Partialdruckänderungen nicht möglich, weil wir keine befriedigenden Zustandsgleichungen der Einstoffsysteme und noch weniger solche von Zweistoffsystemen kennen. Bei Mischungen idealer Gase treten diese Kräfte nicht in die Erscheinung, sie sind aber schon vorhanden, wenn wir zu realen Gasen übergehen, und müssen sich ebenso bei flüssigen Lösungen bemerkbar machen, bei denen sie als Änderungen der Verdampfungswärmen in die Erscheinung treten.

### **Die Übertragung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf flüssige Lösungen und ihre Prüfung an der Erfahrung.**

Ich habe zu Beginn dieser Arbeit schon ausgeführt, daß wir bei einem beliebigen gegebenen Zweistoffsystem nicht voraussagen können, was für Vorgänge bei der Vermischung dieser Stoffe eintreten. Wir werden im allgemeinen damit zu rechnen haben, daß die verschiedensten Vorgänge nebeneinander stattfinden. Wir wollen unser Augenmerk zunächst auf solche Fälle lenken, in denen nur solche Vorgänge eintreten, für welche wir bei Systemen idealer Gase einfache Gesetzmäßigkeiten abgeleitet haben, nämlich:

1. Daß der eine Stoff für den anderen wenigstens bis zu einem gewissen Grade tatsächlich als leerer Raum dienen kann (VAN 'T HOFF), und daß bis zu dem Grade, bis zu dem dies möglich ist, bei der Vermischung weder Energie- noch Volumenänderungen auftreten.
2. Daß bei der Vermischung der beiden Stoffe keine Energieänderungen eintreten, und daß sich die von ihnen im getrennten Zustande eingenommenen Volumina in der Ls addieren (PLANCK).
3. Daß zwischen den beiden Stoffen chemische Reaktionen nach stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden (FREDENHAGEN).
4. Daß infolge des Auftretens VAN DER WAALSScher Kräfte Änderungen der Verdampfungswärme erfolgen.

Die näheren Einzelheiten seien im folgenden besprochen.

### 1. Der VAN 'T HOFFsche Vermischungsvorgang.

Die Übertragung der hierfür gültigen Vermischungsbedingungen auf flüssige Lösungen würde voraussetzen, daß sich die flüssigen Stoffe gegeneinander wie leere Räume verhalten könnten. Dies ist natürlich wegen der tatsächlich vorhandenen Raumerfüllung der einzelnen Lm nicht möglich. Immerhin aber müssen wir berücksichtigen, daß auch die flüssigen Lm das von ihnen eingenommene Volumen nicht vollständig ausfüllen, und wir werden damit rechnen müssen, daß ein zweiter Stoff bis zu einem gewissen Grade in den von den Molekülen des Lm selbst nicht ausgefüllten Raum hineindringen kann, ohne den Energieinhalt des als Lm dienenden Stoffes oder das von ihm eingenommene Volumen zu verändern. Es wäre z. B. denkbar, daß Edelgase in einem flüssigen Lm in dieser Weise eine gewisse Löslichkeit zeigen könnten. Bei einem derartigen Lösungsvorgang dürfte der Dampfdruck des Lm keine Veränderung erfahren. Wenn auch keinerlei Bestätigungen nach dieser Richtung hin vorliegen, so wird eine unvoreingenommene Forschung doch im Auge behalten müssen, daß derartige Löslichkeiten in beschränktem Umfange möglich sind.

In diese Rubrik würden auch die Lösungen kolloider Stoffe gehören, sofern und soweit es sich um solche Stoffe handelt, welche dem Lm gegenüber chemisch indifferent sind. Auf keinen Fall darf man den thermischen Druck, welchen die Teilchen der Kolloide nach dem Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie in einer Ls ausüben, ohne weiteres einer Dampfdruckerniedrigung oder einem osmotischen Drucke gleichsetzen<sup>1</sup>).

### 2. Der PLANCKsche Vermischungsvorgang.

Da die PLANCKschen Bedingungsbedingungen nur für Gase gelten, welche chemisch gegeneinander indifferent sind, so ist es selbstverständlich, daß sie auch bei flüssigen Lösungen nur dann erfüllt sein können, wenn die miteinander vermischten Stoffe miteinander keine chemischen Verbindungen bilden. Im Falle der Bildung von chemischen Verbindungen würden bei der Vermischung überdies stets Wärmetönungen auftreten, was gemäß der PLANCKschen Bedingungsbedingung (II b) nicht der Fall sein soll.

Bei der Übertragung dieses Grenzfalles auf flüssige Lösungen müssen wir uns weiter daran erinnern, daß für ideale Gase die Bedingungsbedingung gilt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Diese Bedingung läßt sich auf Flüssigkeiten nicht direkt übertragen. Flüssigkeiten besitzen bei gegebener Temperatur und gegebenem äußerem Druck ein bestimmtes Molvolumen. Wenn eine gegebene Anzahl von Molekülen eines Lm ein anderes Volumen einnehmen soll, so ist dies nur dadurch möglich, daß sich die Moleküle eines zweiten Stoffes infolge irgendwelcher Kräfte zwischen die des ersten drängen. Hieraus folgt, daß  $(\partial U/\partial V)_T$  nur dann = 0 sein kann, wenn die Kräfte, welche zwischen den Molekülen des Lm wie des Gelösten untereinander herrschen, genau so groß sind wie die, die sie gegeneinander ausüben, d. h., wenn

$$(A \leftrightarrow A) = (B \leftrightarrow B) = (A \leftrightarrow B).$$

<sup>1</sup>) K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. 523 (1936) 65.

diese Bedingung aber wird nur in den seltensten Fällen und nur bei chemisch ineinander weitgehend ähnlichen Stoffen erfüllt sein.

Die Folge hiervon ist, daß bei der Vermischung zweier Stoffe in den meisten Fällen mehr oder minder große Mischungswärmen auftreten müssen, wie es der Erfahrung nach auch tatsächlich zutrifft.

Das Auftreten von Wärmetönungen bei der Vermischung bedeutet aber zugleich Abweichungen von der PLANCKSchen Bedingungsgleichung (IIb), nach der bei der Vermischung der beiden Stoffe keine Wärmetönungen auftreten dürfen, wenn das RAOULT-PLANCKSche Gesetz erfüllt sein soll. Abweichungen von der Gleichheit der zwischenmolekularen Kräfte der miteinander vermischten Stoffe oder, was dasselbe bedeutet, das Auftreten von Mischungswärmen, müssen somit auch Abweichungen von dem RAOULT-PLANCKSchen Gesetz zur Folge haben. Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß das Auftreten von Wärmetönungen auch stets in diesem Sinne interpretiert wurde, so daß ich nach dieser Richtung nur auf die zusammenfassenden Werke von J. TIMMERMANNS<sup>1)</sup> und J. H. HILDEBRAND<sup>2)</sup> sowie auf eine frühere Arbeit von mir<sup>3)</sup> zu verweisen brauche.

Die für Gase abgeleiteten PLANCKSchen Bedingungsgleichungen sind aber noch aus einem weiteren Grunde nicht ohne weiteres auf Flüssigkeiten zu übertragen. Ich habe darauf hingewiesen, daß ideale Gase unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur das gleiche Molvolumen besitzen, und daß das RAOULT-PLANCKSche Gesetz nur unter der Voraussetzung gilt, daß die miteinander vermischten Gase die gleichen Molvolumina einnehmen: Bedingungsgleichung (IIc). Für den Fall, daß die miteinander vermischten Stoffe nicht die gleichen Molvolumina einnehmen, resultiert wie vorhin dargelegt an Stelle des normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetzes ein anderes Gesetz, in dem die von den miteinander vermischten Stoffen in der Mischung tatsächlich eingenommenen Molvolumina mit berücksichtigt sind:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2 V_B^0}{n_1 V_A^0 + n_2 V_B^0}.$$

Aber auch diese Gleichung ist auf Flüssigkeitsgemische nicht ohne weiteres übertragbar. Und zwar deshalb, weil das Molvolumen eines flüssigen Stoffes nur unter der Voraussetzung eine gegebene Größe ist, daß die Moleküle des flüssigen Stoffes allseitig von gleichartigen Molekülen umgeben sind. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, sondern wenn wir ein Flüssigkeitsmolekül *B* in ein Lm *A* hineinbringen, so daß es den zwischen *B* und *A* herrschenden zwischenmolekularen Kräften ausgesetzt ist, so können wir nicht von vornherein sagen, welches Molvolumen *B* in dieser Ls einnehmen wird. Wir werden weiter annehmen müssen, daß das von dem gelösten Stoff eingenommene Molvolumen von der Konzentration abhängig ist, und daß das für den reinen Stoff *B* charakteristische Molvolumen  $V_B^0$  erst dann eingenommen wird, wenn der Stoff wieder im reinen Zustande vorliegt. Dies aber würde bedeuten, daß wir in der oben angegebenen Gleichung nicht die

<sup>1)</sup> J. TIMMERMANNS, *Les Solutions concentrées*. Paris: Masson & Cie. 1936.

<sup>2)</sup> J. H. HILDEBRAND, *Solubility of non-Elektrolytes*. New York (U.S.A.): Reinhold Publishing Corporation 1936. <sup>3)</sup> K. FREDENHAGEN, *Liebigs Ann. Chem.* **523** (1936) 30.

den reinen Flüssigkeiten zukommenden Molvolumina, sondern die von ihnen in dem Gemisch tatsächlich erfüllten Volumina einzusetzen hätten. In obige Gleichung müßten also statt der konstanten Molvolumina  $V_A^0$  und  $V_B^0$  der reinen Stoffe Funktionen dieser Molvolumina eingesetzt werden, wobei diese Funktionen einerseits von den Konzentrationen, andererseits von den gegenseitigen Größen der zwischenmolekularen Kräfte abhängig wären. Man sieht also, daß Abweichungen von der Gleichheit der tatsächlich eingenommenen Molvolumina Abweichungen von der PLANCKSchen Bedingungsgleichung (IIc) bedeuten, und darum auch Abweichungen von der normalen RAOULT-PLANCKSchen Gleichung zur Folge haben müssen<sup>1)</sup>.

Der Einfluß der verschiedenen Molvolumina wird auch von E. A. GUGGENHEIM<sup>2)</sup> sowie von E. HÜCKEL<sup>3)</sup> erörtert. Und zwar bedienen sich beide der Methoden der statistischen Mechanik, wobei GUGGENHEIM noch besondere Ansätze über die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Molvolumina macht. GUGGENHEIM kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß man nicht voraussehen könne, wie groß die durch die verschiedenen Molvolumina bedingten Abweichungen in sehr verdünnten Lösungen sind, während E. HÜCKEL schließen zu können glaubt, daß diese Abweichungen mit abnehmender Konzentration verschwinden und daß sich alsdann das RAOULT-PLANCKSche Gesetz als eine strenge Gesetzmäßigkeit ergibt.

Wenn man die in der Literatur vorliegenden Messungen durchsieht, so kommt man zu dem Schluß, daß die beobachteten Abweichungen von dem normalen RAOULTSchen Gesetz kleiner sind, als man nach dem Verhältnis der Molvolumina der miteinander vermischten Stoffe erwarten sollte. Ähnlich scheint es bezüglich des Einflusses der bei der Vermischung auftretenden Mischungswärmen zu liegen, und zwar besonders im Gebiet der verdünnten Lösungen. Man könnte daher auf den Gedanken kommen, daß sowohl die Einflüsse der verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte (Vermischungswärmen) wie die der tatsächlich eingenommenen Molvolumina mit abnehmender Konzentration verschwinden, so daß sie keine Abweichungen vom normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetz mehr bedingen können, oder aber, daß sich die Einflüsse der Mischungswärmen und der Molvolumina gegenseitig kompensieren. Beide Möglichkeiten wollen wir im folgenden erörtern und zunächst untersuchen, ob die Annahme zulässig ist, daß die Vermischungswärmen und die Verschiedenheit der Molvolumina mit abnehmender Konzentration keinen merklichen Einfluß mehr auf die eintretenden Dampfdruckerniedrigungen ausüben.

Wir wollen wieder von dem Verhalten der Gase ausgehen und die Gründe erörtern, aus denen wir schließen, daß das RAOULT-PLANCKSche Gesetz für Gase mit absoluter Strenge gültig wird, wenn wir nur die Gase weit genug verdünnen. Der Grund hierfür liegt darin, daß mit zunehmender Verdünnung die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Moleküle immer geringer wird, so daß schließlich die Gleichung  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  mit absoluter Strenge gültig wird, womit dann gleichzeitig auch das DALTONSche Partialdruckgesetz streng erfüllt ist. Gerade diese Gedankengänge aber lassen sich auf flüssige Lösungen nicht übertragen, da die Konzentration eines flüssigen Lm ja eine gegebene Größe ist, und wir darum von dem

<sup>1)</sup> Siehe hierzu K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 30 und Z. Elektrochem. **43** (1937) 28. <sup>2)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1936) 304. Trans. Faraday Soc. **189** (1937) 151 und die anschließenden Diskussionen. <sup>3)</sup> E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753.



vorhandensein zwischenmolekularer Kräfte nicht absehen können. Die Bedingung  $U_{\partial V} T = 0$  kann vielmehr bei flüssigen Lm nur dann erfüllt sein, wenn  $(A \leftrightarrow A) = (B \leftrightarrow B) = (A \leftrightarrow B)$  ist. Ob zwei Stoffe dieser Bedingung genügen, können wir von vornherein niemals sagen, und es liegt auch kein Grund vor anzunehmen, daß man sich dieser Bedingung etwa nähern könnte, wenn man die Konzentration von  $B$  kleiner und kleiner macht. Da das flüssige Lm  $A$  in großer Konzentration vorliegt, so werden alle Moleküle  $B$ , welche man in dieses Lm hineinbringt — sofern man nicht in Betracht zieht, daß das Lm in einem gewissen Bereich doch als leerer Raum wirken kann — den von den Molekülen  $A$  ausgeübten Kräften ausgesetzt sein. Sofern diese Kräfte aber nicht ebenso groß sind wie die Kräfte, welche die Moleküle des Lm aufeinander ausüben, muß sich dies nach dem Gesetz von Ursache und Wirkung auch dahin auswirken, daß auch die zwischen den Molekülen des Lm untereinander ausgeübten Kräfte eine entsprechende Veränderung erfahren, welche wiederum nicht ohne Einfluß auf den von dem Lm ausgeübten Dampfdruck bleiben kann. Die absolute Größe dieser Veränderung aber wird bei kleinem  $n_2$  der Konzentration angenähert proportional sein, und muß daher auch bei geringen Konzentrationen einen entsprechenden Einfluß auf die eintretenden Dampfdruckniedrigungen ausüben.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich des Einflusses der verschiedenen Molvolumina der beiden miteinander vermischten Stoffe. Ich habe schon dargestellt, daß wir von vornherein nicht angeben können, wie groß das von einem gegebenen flüssigen Stoff, der im reinen Zustande das Volumen  $V_B^0$  besitzt, in einer eingenommene Molvolumen ist. Wenn aber die von den verschiedenen Molvolumina ausgeübten Einflüsse mit abnehmender Konzentration völlig verschwinden sollten, so würde das bedeuten, daß in allen Fällen mit abnehmender Konzentration von  $B$  in  $A$  eingenommene Volumen  $V_B = V_A^0$  und das von  $A$  in  $B$  eingenommene Volumen  $V_A = V_B^0$  werden müßte. Ich glaube nicht, daß man irgendwelche Gründe angeben kann, welche eine solche Annahme stützen könnten. Auch berechtigen die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen wohl kaum zu dem Schluß, daß mit abnehmender Konzentration eine Annäherung des von dem gelösten Stoff eingenommenen Molvolumens an das des Lm stattfinden sollte.

Da jedoch die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen, wie ich schon in meinen früheren Arbeiten darlegte, in einer Reihe von Fällen geringere Abweichungen vom normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetz zeigen, als man z. B. nach dem von mir angenommenen Volumen annehmen sollte, so ist noch zu erwägen, ob dieses Ergebnis nicht dadurch zustande kommen kann, daß sich verschiedene Einflüsse kompensieren.

Ich habe in meinen Arbeiten<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß die zwischenmolekularen Kräfte und die scheinbaren Molvolumina der gelösten Stoffe nicht voneinander unabhängig sind, und daß man die durch beide Momente bewirkten Dampfdruckänderungen nur gemeinsam betrachten darf. Wir wollen den Fall betrachten, daß die Kräfte  $(A \leftrightarrow B)$  kleiner als die Kräfte  $(A \leftrightarrow A)$  sind, und daß das von  $B$  in  $A$  eingenommene Molvolumen  $V_B > V_A^0$  ist. Wir kommen dann zu folgendem Schluß: Da die Moleküle von  $B$  geringere Anziehungskräfte auf die

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Physik. Z. **36** (1935) 566. Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 30. Z. Elektrochem. **43** (1937) 28.

von  $A$  ausüben als diese untereinander, so muß der Ersatz von  $A$ -Molekülen durch  $B$ -Moleküle eine Verminderung der zwischen den  $A$ -Molekülen bestehenden Kräfte und damit eine Erhöhung des Dampfdruckes von  $A$  bewirken. Wenn andererseits in der Ls  $V_B > V_A^0$ , so wird hierdurch eine Dampfdruckerniedrigung bewirkt, welche größer ist, als dem normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetz entspricht. In dem angenommenen Fall bedingt also die Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte eine zusätzliche Dampfdruckerhöhung, die Verschiedenheit der eingenommenen Molvolumina aber eine zusätzliche Dampfdruckerniedrigung, so daß sich diese beiden Wirkungen gegenseitig kompensieren können.

Man sieht, daß auf diesem Wege wenigstens eine Annäherung an das normale RAOULT-PLANCKSche Gesetz resultieren kann, obwohl die thermodynamischen Bedingungen, die für die Gültigkeit dieses Gesetzes notwendig sind, keineswegs erfüllt sind.

Es hat nun in der Tat den Anschein, als ob größere Molvolumina der Lm mit kleineren zwischenmolekularen Kräften verbunden wären und umgekehrt, so daß hierdurch wenigstens eine teilweise Kompensation der durch sie auf den Dampfdruck ausgeübten Einflüsse möglich wäre. In meiner in den *Annalen der Chemie* veröffentlichten Arbeit, auf die ich hier verweisen möchte, habe ich versucht, einige in der Literatur vorliegende Beispiele von diesen Gesichtspunkten aus zu behandeln, aber leider feststellen müssen, daß die vorliegenden Messungen, wie es beim Auftauchen neuer Gesichtspunkte wohl immer der Fall ist, nicht genau genug sind, um eine befriedigende Behandlung zu gestatten<sup>1)</sup>.

Abschließend können wir sagen, daß das normale RAOULT-PLANCKSche Gesetz nur gelten kann,

1. wenn die miteinander vermischten Flüssigkeiten gegeneinander chemisch indifferent sind,

2. wenn  $V_A^0 = V_B^0$  und

3. wenn  $(A \leftrightarrow A) = (A \leftrightarrow B) = (B \leftrightarrow B)$ .

Für den Fall, daß die beiden letzteren Bedingungen nicht erfüllt sind, können sich aber die durch sie bewirkten Einflüsse wenigstens teilweise kompensieren, so daß hierdurch eine Annäherung an das normale RAOULT-PLANCKSche Gesetz möglich ist.

Die hier zusammengestellten Voraussetzungen für die Gültigkeit des normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetzes bei einem gegebenen Zweistoffsystem entsprechen den PLANCKSchen thermodynamischen Bedingungsgleichungen. Man übersieht aber in dieser Formulierung leichter, daß diese Voraussetzungen nur bei sehr wenigen chemisch einander weitgehend ähnlichen Lm erfüllt sind, womit es auch übereinstimmt, daß in der Literatur kaum oder doch nur sehr wenige vollkommenen Bestätigungen des normalen RAOULT-PLANCKSchen Gesetzes vorliegen.

Zur Berechnung der eintretenden Dampfdruckerniedrigungen muß man in jedem Fall alle zwischen Lm und Gelöstem stattfindenden Vorgänge berücksichtigen und es ist keineswegs angängig, daß man mehr oder weniger dogmatisch schließt, daß das RAOULT-PLANCKSche Gesetz in sehr verdünnten Lösungen unter allen Umständen gültig sein müsse.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Verhandlungen der Faraday Soc. 1936, bei denen von verschiedenen Seiten ähnliche Gedanken geäußert wurden, wie z. B. von J. KENNEDY und E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1 und 156ff.

### Der FREDENHAGENSche Vermischungsvorgang.

Die Bedingungen für den PLANCKSchen Vermischungsvorgang erlangen, daß sich die Volumina der beiden Komponenten addieren, und daß bei der Vermischung keine Wärmetönungen auftreten. Die Bedingungen für den FREDENHAGENSchen Vermischungsvorgang sind rekt entgegengesetzte. Die miteinander vermischten Gase sind nicht indifferent, sondern bilden miteinander chemische Verbindungen. Die Volumina sollen sich nicht nur nicht addieren, sondern im Grenzfall soll das Volumen der Ls gleich dem Volumen des Lm bleiben. Weiter sollen bei der Vermischung Wärmetönungen auftreten, welche dem eintretenden chemischen Umsatz proportional sind. Unter diesen Bedingungen treten dann bei idealen, aber miteinander reagierenden Gasen Partialdruckänderungen ein, welche je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der zwischen den beiden Komponenten eintretenden Reaktionen den entwickelten RAOULT-FREDENHAGENSchen Gleichungen gehorchen.

Wir wollen nun auch hier die an Gasgemischen gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf flüssige Lösungen übertragen und sehen, ob und wie weit wir auch hier sich analog verhaltende Systeme finden. Systeme, bei deren Herstellung chemische Umsetzungen erfolgen, liegen in großer Zahl bei den Schmelzen anorganischer und organischer Verbindungen sowie bei den binären Metallegierungen vor. Bei diesen Systemen fehlen zwar direkte Messungen von Dampfdruckerniedrungen, wohl aber sind von außerordentlich vielen Systemen die Schmelzpunktsänderungen bestimmt, welche — unter der Voraussetzung, daß nur die reinen Stoffe als Bodenkörper ausfallen — mit den Dampfdruckänderungen in engster Beziehung stehen, wenn wir auch, wie wir später noch näher erörtern werden, die genauen Beziehungen zwischen Dampfdruck- und Gefrierpunktsänderungen noch nicht völlig beherrschen.

Die Fig. 10 bis 13 geben als Beispiele einige Schmelzpunktsdiagramme binärer Gemische organischer Verbindungen wieder. Wenn man diese Schmelzpunktsdiagramme mit den Fig. 3 bis 5 vergleicht, welche die Änderungen der Partialdrucke chemisch miteinander reagierender Gase in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung des Gasgemisches darstellen, so sieht man auf den ersten Blick weitgehende Ähnlichkeiten, wobei gleich hervorgehoben sei, daß bei den Schmelzpunktsdiagrammen zwei verschiedene Typen auftreten, nämlich solche, bei denen die gebildeten Verbindungen durch eigene

Schmelzpunktslinien mit in die Erscheinung treten (Fig. 11 und 13) und solche, bei denen dies nicht der Fall ist (Fig. 10 und 12).

Wir gehen nun zur Besprechung einiger derartiger Schmelzpunktsdiagramme über und wählen hierbei Beispiele aus einer Arbeit

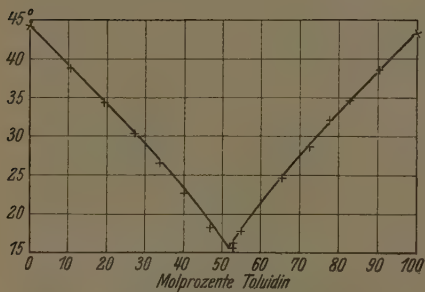


Fig. 10. o-Nitrophenol-p-Toluidin.

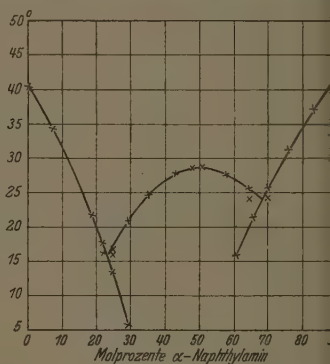


Fig. 11. Phenol-α-Naphthylamin.

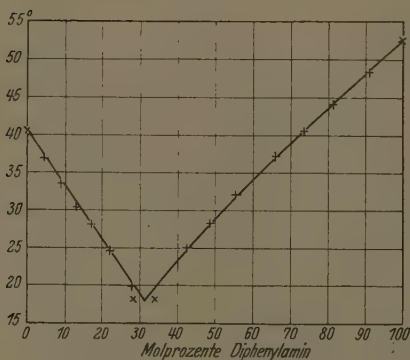


Fig. 12. Phenol-Diphenylamin.



Fig. 13. Phenol-Harnstoff.

von I. C. PHILIP<sup>1)</sup>, und zwar aus dem Grunde, weil dieser Autor die Gründe bespricht, aus denen man diese Diagramme zu Anfang in ähnlicher Weise zu deuten versuchte, wie ich es nachstehend tun werde.

<sup>1)</sup> I. C. PHILIP, J. chem. Soc. London **83** (1903) 814.

weil man aber später glaubte, zu anderen Deutungen übergehen zu müssen.

Wir betrachten zunächst die Fig. 10 und 12, in denen die Schmelzpunktsdiagramme der Systeme *o*-Nitrophenol — *p*-Toluidin und Phenol — Diphenylamin dargestellt sind. PHILIP erwähnt, daß man auf Grund des chemischen Verhaltens dieser Stoffe bei ihrer Vermischung Verbindungsbildungen erwarten sollte, daß aber entgegengesetzt dieser Erwartung durch die Schmelzpunktsdiagramme kein Nachweis erbracht wird, daß eine solche Verbindungsbildung tatsächlich eintritt. Hierin liegt jedoch keineswegs ein Beweis, daß in diesen Gemischen keine Verbindungsbildungen eintreten, da sich die gebildeten Verbindungen in einem Schmelzpunktsdiagramm nur dann bemerkbar machen können, wenn ihre Schmelzpunkte oberhalb des Schnittpunktes der Schmelzpunktlinien der beiden Komponenten liegen.

Wir kennen zudem eine Reihe von Fällen, z. B. bei Metalllegierungen, bei denen die Verhältnisse in ähnlicher Weise liegen, bei denen aber bei tieferen Temperaturen durch dilatometrische oder Widerstandsmessungen Verbindungen tatsächlich nachgewiesen sind<sup>1)</sup> oder auch andere Fälle, in denen der Nachweis von Verbindungsbildungen durch dielektrische<sup>2)</sup> oder calorimetrische<sup>3)</sup> Messungen gelungen ist.

I. C. PHILIP weist darauf hin, daß die Schnittpunkte der Schmelzpunktlinien in den Systemen der Fig. 10 und 12 bei den nach ihren chemischen Bindungsverhältnissen zu erwartenden Molenbrüchen liegen, und daß man früher auch geglaubt habe, diese Schnittpunkte in dieser Weise deuten zu können. Diese Deutung habe man jedoch zugunsten neuerer Anschauungen verlassen, welche in OSTWALDS Lehrbuch I, S. 1023 dargelegt seien. WILHELM OSTWALD bespricht an der genannten Stelle die bei den sogenannten Kryosolvaten auftretenden Verhältnisse und weist darauf hin, daß z. B. bei Systemen wie  $H_2O-NaCl$  die kryohydratischen Punkte keineswegs bei einer stöchiometrischen Verhältnis entsprechenden Konzentration liegen. Es fragt sich nun, ob man die bei diesen Kryohydraten vorliegenden Verhältnisse mit den vorhin besprochenen vergleichen kann. Dies ist keineswegs der Fall. Bei den eutektischen Punkten der besprochenen Schmelzpunktsdiagramme handelt es sich um die Schnitt-

<sup>1)</sup> G. GRUBE, Z. angew. Ch. 48 (1935) 720.      <sup>2)</sup> S. GLASSTONE, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 200.      <sup>3)</sup> F. WEIBKE, Z. Elektrochem. 44 (1938) 263.



punkte der Schmelzpunktslinien der beiden miteinander in allen Verhältnissen mischbaren Komponenten. Bei den kryohydratischen Punkten aber um den in dem gegebenen System  $H_2O-NaCl$  durch die Sättigungskonzentration der zweiten Komponente bedingten Endpunkt der Schmelzpunktslinie der ersten Komponente. Die Verhältnisse werden am klarsten, wenn wir auf das Verhalten gasförmiger Gemische zurückgreifen und bei diesen ein entsprechendes Beispiel konstruieren. Wir wollen zu Wasserstoff von dem Partialdruck einer Atmosphäre Joddampf hinzufügen und das Verhältnis der miteinander vermischten, also vor Eintritt einer Reaktion vorhandenen Molkonzentrationen als Abszisse eintragen, wie wir dies vorhin bei den Gasen näher entwickelt haben.

Wenn wir mit dem Hinzufügen von Jod beginnen, wird der Partialdruck des Wasserstoffes entsprechend der eintretenden Reaktion verringert. Wir können die Konzentration des Joddampfes jedoch nicht beliebig vergrößern, sondern diese hat ihren Maximalwert bei der dem Dampfdruck des festen Jods entsprechenden Sättigungskonzentration. Sobald also die molare Konzentration des Jods seinem Dampfdruck bei der gegebenen Temperatur entspricht, können wir in dem gegebenen System den Partialdruck des Wasserstoffes nicht weiter erniedrigen, so daß seine Partialdruckkurve bei der Sättigungskonzentration des Jods einen Endpunkt erreicht, nach dem eine Mischungslücke beginnt, welche bis zum Ende des Systems andauert, da wir die molare Konzentration des Joddampfes nicht weiter erhöhen können.

Wir können diesen Fall also nicht mit dem Schnittpunkt der Partialdruckkurven von Wasserstoff und Jod vergleichen, den wir erhalten würden, wenn Jod nicht als feste Phase ausfallen würde und wir die molare Konzentration des Joddampfes bis zu dem Partialdruck von einer Atmosphäre erhöhen könnten. Der hier erreichte Endpunkt der Partialdruckkurve des Wasserstoffes hat also nichts mit dem Schnittpunkt der Partialdruckkurve zweier miteinander in allen Verhältnissen mischbaren Komponenten zu tun. Wir könnten die kryohydratischen Sättigungspunkte also nur dann mit den bei binären Gemischen auftretenden eutektischen Punkten vergleichen, wenn der Nachweis erbracht würde, daß es sich hier ebenfalls um Schnittpunkte zweier Schmelzpunktslinien handelt, d. h. wenn im Beispiel des Systems  $H_2O-NaCl$  tatsächlich der Nachweis erbracht wäre, daß jenseits des eutektischen Punktes eine Ls von Wasser

n Kochsalz mit einem größeren Kochsalzgehalt existieren würde. Ein solcher Nachweis ist aber bei den sogenannten Kryohydraten wohl nur in wenigen Fällen erbracht<sup>1)</sup>; im allgemeinen wird mit Erreichung des Sättigungspunktes einfach eine Mischungslücke einsetzen. Wir haben es also — von Ausnahmen abgesehen — bei den eutektischen Punkten der Kryohydrate nicht mit Schnittpunkten zweier Schmelzpunktlinien, sondern mit dem Endpunkt einer Schmelzpunktlinie zu tun, also mit ganz anderen Verhältnissen, als sie bei den hier betrachteten Systemen vorliegen.

Es liegt somit auch kein Grund vor, aus dem man die ursprüngliche Ansicht, daß der Verlauf der Schmelzpunktlinien durch Verbindungsbildung verursacht sei, verlassen müßte. Es kommt zudem hinzu, daß man die erwartete Bildung chemischer Verbindungen in den genannten Fällen — wie schon erwähnt — sehr wohl auf anderem Wege wird nachweisen können, auch wenn sie sich in den Schmelzpunktsdiagrammen nicht bemerkbar macht.

Ergänzend und unter Hinweis auf die bei Gasen entwickelten Verhältnisse muß jedoch hinzugefügt werden, daß es auch bei vorliegender Verbindungsbildung nicht notwendig ist, daß die Schnittpunkte der beiden Schmelzpunktlinien immer genau bei dem durch die stöchiometrischen Bindungsverhältnisse gegebenen Molenbruch liegen, sondern daß hierbei Abweichungen möglich sind, wenn die Affinitäten zwischen den beiden Komponenten sehr gering sind oder wenn die beiden miteinander vermischten Komponenten nicht die gleichen Molvolumina besitzen.

Wir kommen nun zu den in den Fig. 11 und 13 wiedergegebenen Beispielen von Systemen, in denen sich die gebildeten Verbindungen in den Schmelzpunktsdiagrammen bemerkbar machen. Die Maxima der Schmelzpunktsskurven dieser Verbindungen liegen in beiden Fällen bei dem vorgeschriebenen Molenbruch, wie es den bei Gasen abgeleiteten Verhältnissen entspricht, sofern nur die Affinitäten zwischen den beiden Komponenten hinreichend groß sind.

Bei Betrachtung derartiger Schmelzpunktsdiagramme fällt auf, daß die den Verbindungen zukommenden Schmelzpunktsskurven mehr oder weniger abgerundet sind, während die Schmelzpunktlinien der reinen Ausgangsstoffe geradlinig verlaufen. Wenn wir die bei Gasen

<sup>1)</sup> Das System  $H_2O - NH_4Cl$  z. B. scheint ein solcher Fall zu sein. P. A. MEERBURG, Z. anorg. allg. Chem. **37** (1903) 199.

nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Partialdruckkurven der gebildeten Verbindungen in den Fig. 3 bis 5 betrachten, so sehen wir, daß dies tatsächlich der Fall sein muß, wenn die beiden Komponenten nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen miteinander reagieren. Es ist nun interessant zu sehen, daß man das Auftreten einer mehr oder weniger flachen Kurve bei den Schmelzpunktlinien der sich bildenden Verbindungen auch stets in dieser Weise gedeutet hat.

GUSTAV TAMMANN schreibt z. B. in seinem Lehrbuch der Metallographie<sup>1)</sup>:

„Atomistisch kann diese Eigentümlichkeit der Gleichgewichtskurven der Verbindungen dahin gedeutet werden, daß in der Schmelze der Verbindung neben ihren Molekülen auch die der Komponenten vorhanden sind. Dann wird der erste hinreichend geringe Zusatz einer Komponente dieses Gleichgewicht hinsichtlich der Anzahl der vorhandenen Moleküle nicht wesentlich ändern und daher auch die Gleichgewichtstemperatur nicht merklich beeinflussen. Je stärker die Dissoziation der Verbindung in ihrer Schmelze ist, um so kleiner wird die Wirkung der folgenden Zusätze einer der Komponenten auf die Anzahl der vorhandenen Moleküle der Verbindung sein, und desto flacher wird die Schmelzkurve in der Nähe der Konzentration der Verbindung verlaufen. Aus der Form der Schmelzkurve ist also ersichtlich, ob die Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt in ihrer Schmelze wenig oder stark dissoziiert ist.“

Wenn man aber das Zustandekommen dieser mehr oder minder flachen Maxima nach dem Massenwirkungsgesetz erklärt, so muß man folgerichtig auch den ersten steilen Abfall der Schmelzpunktlinien der reinen Komponenten nach dem Massenwirkungsgesetz erklären, denn wenn überhaupt eine Verbindungsbildung eintritt, so muß sie bevorzugt dann eintreten, wenn man zu der reinen Komponente *A* die zweite Komponente *B* in geringer Konzentration hinzusetzt. Hiermit wäre dann aber der ganze Verlauf der Schmelzpunktdiagramme gegeben, sofern man noch den Schmelzpunkt der sich bildenden Verbindungen kennen würde, und sofern man die mit Veränderung der molaren Zusammensetzung eintretenden Schmelz-

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie. 3. Aufl. 1923. S. 175 und 176.

unktsänderungen berechnen könnte. Auf diesen letzteren Punkt wollen wir im folgenden noch näher eingehen.

Wir müssen zunächst die von VAN 'T HOFF aufgefundenen Beziehungen zwischen den molaren Siedepunktserhöhungen bzw. Gefrierpunktniedrigungen mit den molaren Verdampfungs- bzw. Schmelzwärmen näher besprechen und festlegen, was die VAN 'T HOFFsche Formel wirklich besagt. Wir beschränken uns auf die Ableitung der Beziehung zwischen Siedepunktserhöhung und Verdampfungswärme, da die zwischen Gefrierpunktniedrigung und Schmelzwärme ähnlich liegt.

Der Dampfdruck eines reinen Lm gehorcht nach CLAUSIUS-LAPEYRON der Formel:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}$$

in der  $\lambda$  die molekulare Verdampfungswärme darstellt. Diese Gleichung steht in keiner Beziehung zu der durch die Auflösung eines zweiten Stoffes bewirkten Änderung des Dampfdruckes eines Lm. Unter der Voraussetzung, daß die Verdampfungswärme des Lm durch den Lösungsvorgang keine Änderung erfährt, erhalten wir jedoch eine solche, sobald wir aus irgendwelchen Gründen wissen, daß zwischen der Dampfdruckerniedrigung und der molaren Zusammensetzung der Lösung irgendeine feste Beziehung besteht. Sobald wir z. B. wissen, daß in einem gegebenen Fall die RAOULT-PLANCKSche Gleichung gilt, können wir in der Dampfdruckgleichung  $\Delta p/p$  durch den Molenbruch  $n_2/(n_1 + n_2)$  ersetzen und erhalten dann die bekannte VAN 'T HOFFsche Gleichung:

$$\Delta T = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung ist vielfach verkannt worden, indem man in ihr eine Art von thermodynamischem Beweis für die notwendige Gültigkeit der RAOULT-PLANCKSchen Gleichung sah. Der hier dargelegte Gedankengang zeigt, daß ihr eine solche Bedeutung in keiner Weise zukommt, sondern daß sie vielmehr die Gültigkeit des RAOULT-PLANCKSchen Gesetzes zur Voraussetzung hat. Wenn die Dampfdruckerniedrigung eines Systems nicht dem RAOULT-PLANCKSchen, sondern einem der RAOULT-FREDENHAGENSchen Gesetze mit einem bestimmten Bindungsverhältnis der beiden Komponenten gehorcht, so erhält man statt der VAN 'T HOFFSchen Gleichung mit derselben Berechtigung die folgende:

$$\Delta T = \frac{y n_2}{x n_1} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}$$

Immerhin erscheint es auffallend, daß man aus den Ergebnissen der Erfahrung nicht früher darauf aufmerksam geworden ist, daß die VAN 'T HOFFsche Beziehung keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Zum Teil ist dies dadurch erklärlich, daß die Bindungsverhältnisse 1:1 wohl die häufigsten sind, und daß alsdann mit abnehmendem  $n$  die Brüche  $n_2/n_1$  und  $n_2/(n_1 + n_2)$  einander angenähert gleich werden, so daß die VAN 'T HOFFsche Beziehung und die von mir gegebene für verdünnte Lösungen praktisch zusammenfallen.

Hiervon abgesehen ist in der Literatur jedoch häufiger darauf aufmerksam gemacht worden, daß die nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung aus den Verdampfungs- bzw. Schmelzwärmen errechneten molekularen Siedepunktserhöhungen bzw. Gefrierpunktserniedrigungen keineswegs mit den tatsächlich beobachteten zusammenfallen, sondern daß hier beträchtliche Abweichungen vorliegen. Dies ist ohne weiteres verständlich, da man eine eindeutige Beziehung zwischen Konzentration und Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme nur dann erhalten kann, wenn für die Dampfdruckerniedrigung nur ein einzelner bestimmter Vorgang in Frage kommt, nicht aber, wenn sich hierbei verschiedene Vorgänge überlagern, da man alsdann die Dampfdruckerniedrigungen nicht in bestimmter eindeutiger Weise mit dem Molenbruch der Lösung in Verbindung bringen kann.

Endlich aber muß beachtet werden, daß die VAN 'T HOFFsche Beziehung, was übrigens von VAN 'T HOFF selbst hervorgehoben wurde, nur dann gültig sein kann, wenn die Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme durch den Lösungsvorgang keine Änderung erfährt. Da dies aber nur dann der Fall sein würde, wenn zufällig die zwischenmolekularen Kräfte  $(A \leftrightarrow A) = (A \leftrightarrow B) = (A \leftrightarrow A_r B_y) = (A_r B_y \leftrightarrow B) = (B \leftrightarrow B)$  wären, so wird man im allgemeinen stets mit Änderungen zu rechnen haben. Und es wird einer kritischen Untersuchung bedürftig, um festzustellen, wieweit sich die hierdurch bedingten Änderungen schon in verdünnten Lösungen bemerkbar machen.

Obgleich man also nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen, von denen man keineswegs weiß, ob sie in einem gegebenen System tatsächlich erfüllt sind, über den Verlauf der Gefrierpunktserniedrigungen bestimmte Aussagen machen kann, schien es von Interesse, die tatsächlich beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen für einige Fälle näher zu betrachten. In Fig. 14 sind von Herrn Dr. BANTHIEN auf Grund der in dem Lehrbuch der Metallographie von HANSEN<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: J. Springer 1936.



zusammengestellten Schmelzpunktdiagramme die Gefrierpunktskurven eingezeichnet, welche das Silber erfährt, wenn es mit einer Reihe von anderen Elementen legiert wird. Und zwar sind hierbei solche Elemente ausgewählt, bei denen nachweisbar die Bildung bestimmter Verbindungen erfolgt. In Fig. 14 stellen die Ordinaten die Erstarrungstemperaturen der Gemische dar, während die Abszissen die Molprozentage des dem Silber zugesetzten fremden Elementes angeben.

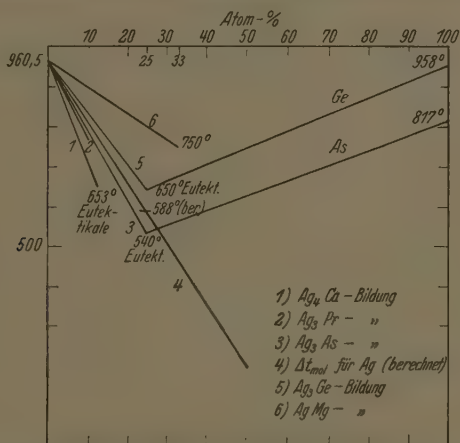


Fig. 14. Schmelzpunktserniedrigungen des Silbers durch verschiedene Metalle.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Bedeutung der in Fig. 14 wiedergegebenen Schmelzpunktskurven. Spalte 1 enthält die Nummer der betreffenden Kurve, Spalte 2 das System, auf welches sich diese Kurve bezieht, und Spalte 3 die in dem gegebenen System beobachtete Verbindung.

Kurve	System	Gebildete Verbindung
1	Ag—Ca	Ag <sub>4</sub> Ca
2	Ag—Pr	Ag <sub>3</sub> Pr
3	Ag—As	Ag <sub>3</sub> As
5	Ag—Ge	Ag <sub>3</sub> Ge
6	Ag—Mg	AgMg

Kurve 4 stellt die nach der VAN 'T HOFF'schen Gleichung aus der Schmelzwärme und Schmelztemperatur des Silbers unter der An-

nahme der Gültigkeit des RAOULT-PLANCKschen Gesetzes berechnete Schmelzpunktskurve dar. Man sieht, daß die beobachteten Schmelzpunktskurven sowohl steiler wie flacher verlaufen als diese sogenannte theoretische Kurve. Auf Grund der gegebenen Darlegungen wird man sich über diese Diskrepanz kaum wundern. Und man wird vielleicht mit einiger Vorsicht feststellen können, daß die Schmelzpunktskurven der verschiedenen Systeme um so steiler verlaufen, je mehr Silber von dem zugesetzten Element gebunden wird, wie es der Fall sein müßte, wenn man die bei idealen Gasen gefundenen Gesetzmäßigkeiten direkt auf diese Systeme übertragen könnte.

Um die Schmelzpunktskurven theoretisch berechnen zu können, müßte man zum mindesten Antworten auf folgende Fragen zur Verfügung haben:

1. Entsprechen die bei der Herstellung der flüssigen Mischungen auftretenden Wärmetönungen den Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen?

2. Treten zusätzliche Wärmetönungen auf, welche entweder der Bildung anderer Verbindungen entsprechen, oder welche Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte bedeuten, und somit Veränderungen der Schmelzwärme zur Folge haben?

3. Was für Volumenänderungen treten bei Herstellung der flüssigen Schmelzen aus den beiden Komponenten auf?

Bevor man nicht alle diese Daten zur Verfügung hat, ist es unmöglich, den Verlauf der Schmelzpunktskurven theoretisch zu berechnen. Bis zur Beschaffung dieser Unterlagen kann man nur feststellen, daß die Schmelzpunktsdiagramme im großen und ganzen den Verlauf nehmen, den sie haben müßten, wenn im Sinne der von mir gegebenen Theorie die Bildung von Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen bei der Änderung der Schmelzpunkte eine maßgebende Rolle spielte.

### **Die Dampfdruckerniedrigungen wässriger Salzlösungen.**

Die Lösungen der Elektrolyte in Wasser gehorchen den PLANCKschen Bedingungen in keiner Weise<sup>1)</sup>. Was die geforderte Volumadditivität anbetrifft, so kennen wir bei den Salzlösungen sogar Fälle, in denen das Volumen der Lösungen kleiner ist als das Volumen des in ihr enthaltenen reinen Wassers. Bei der Herstellung der Lösungen

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **43** (1937) 28; **44** (1938) 206.

den getrennten Komponenten treten außerdem ganz erhebliche Ärmertönungen auf, so daß die Bedingungen, unter denen sich die wässrigen Salzlösungen bilden, im wesentlichen den FREDENHAGENschen Bedingungsgleichungen entsprechen, welche das Eintreten chemischer Reaktionen mit berücksichtigen. Die beobachteten Wärmertönungen sind auch mit der Annahme vereinbar, daß hierbei Bindungen zwischen Lm und Gelöstem in stöchiometrischen Verhältnissen entstehen; jedoch fehlt bisher der Nachweis, daß in der Ls solche definierten Bindungen vorhanden sind. Andererseits aber wissen wir, daß zwischen den Ionen und dem Wasser ganz erhebliche Kräfte vorhanden sind, welche zu irgendwelchen Bindungen führen müssen. Wir haben es also zunächst damit abzufinden, daß in den wässrigen Lösungen der Elektrolyte Solvate oder Lösungskomplexe gebildet werden, über deren nähere Natur wir noch keine bestimmten Aussagen machen können.

Man könnte nun so vorgehen, daß man prüft, ob die in einem gegebenen System bestimmten Dampfdruckerniedrigungen den RAOULT-LANCKSchen oder den FREDENHAGENSchen Gesetzen gehorchen, und hieraus auf die Konstitution der zwischen Lm und Gelöstem bestehenden Verbindungen Rückschlüsse ziehen.

Wenn es möglich wäre, für eine Anzahl von Lösungen verschiedener Elektrolyte die Dampfdruckkurven in Abhängigkeit von der Konzentration für genügend große Konzentrationsbereiche und mit genügender Genauigkeit aufzuzeichnen, so müßte man aus dem Verlauf dieser Kurven weitgehende Schlüsse auf ihre physikalisch-chemischen Ursachen ziehen können. Wir wollen einmal sehen, zu welchen Ergebnissen wir auf diesem Wege gelangen.

J. W. PEARCE und A. F. NELSON<sup>1)</sup> haben die Dampfdrucke der wässrigen Lösungen von  $KCl$ ,  $KJ$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $LiNO_3$  und  $LiCl$  in einem Konzentrationsbereich von 0.1 norm. aufwärts bis zur Sättigungsgrenze bei 25° C untersucht. Die gefundenen Dampfdruckkurven sind von den Autoren in einem Kurvenbild zusammengefaßt, das in Fig. 15 wiedergegeben ist. Die Abszissen bedeuten die Molaritäten in Gramm-Molen auf 1000 g  $H_2O$ , die Ordinaten die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen im relativen Maße, wobei der Dampfdruck des reinen  $H_2O = 1$  gesetzt ist. In Fig. 15 sind außer den gemessenen Dampfdruckerniedrigungen der untersuchten Lösungen auch die Kurven ein-

<sup>1)</sup> J. N. PEARCE und A. P. NELSON, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3544.

gezeichnet, welche sich ergeben müßten, wenn die Dampfdrucke der Lösungen dem RAOULT-PLANCKschen Gesetz  $n_2/(n_1 + n_2)$  oder bei vollständiger Dissoziation der Gleichung  $2n_2/(n_1 + 2n_2)$  gehorchen würden. Man sieht, daß die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen bis auf das Gebiet geringer Konzentrationen, in dem die verschiedenen theoretischen Kurven nahe zusammenfallen, und in dem die Ergebnisse der Messungen keine Entscheidung zulassen, welchem Erniedrigungsgesetz (siehe Fig. 9) die gemessenen Werte zuzuordnen sind, noch

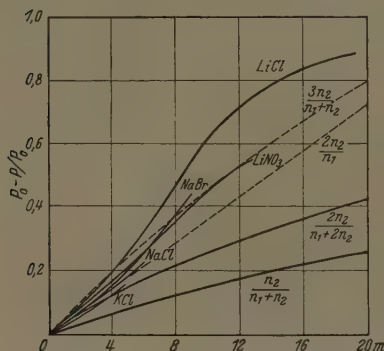


Fig. 15. Relative Dampfdruckkurven wässeriger Salzlösungen nach PEARCE und NELSON.

gestrichelten Linien die Kurven eingezeichnet, welche sich ergeben müßten, wenn die relativen Dampfdruckerniedrigungen bei vollständiger Dissoziation den Gesetzen

$$\frac{2n_2}{n_1} \quad \text{oder} \quad \frac{3n_2}{n_1 + n_2}$$

gehörten würden, welche sich für den Fall ergeben, daß 1 Mol des gelösten Salzes 2 Mole des Lm bindet, und wobei die erste Kurve unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß das Volumen der Ls gleich dem Volumen des reinen Lm ist, die zweite Kurve aber unter der Voraussetzung, daß das Volumen der Ls sich additiv aus den Volumina von Lm und Gelöstem zusammensetzt. Die tatsächlichen Volumverhältnisse der gebildeten Lösungen liegen zwischen diesen Grenzen, und es wäre demnach zu erwarten, wie auch der Fall ist, daß die beobachteten Dampfdruckkurven im Bereich und wesentlich zwischen diesen beiden gestrichelt gezeichneten Kurven liegen. Um die ein-

wesentlich über den Werten liegen, welche sich nach dem RAOULT-schen Gesetze bei vollständiger Dissoziation ergeben müßten. Es kann daher auch kein Zweifel bestehen, daß die gemessenen Dampfdruckerniedrigungen wenigstens bei Konzentrationen größer 0.1 norm. dem RAOULT-schen Gesetz nicht genügen, sondern erheblich größer sind. Um zu prüfen, ob die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen durch die von mir abgeleiteten Gleichungen besser dargestellt werden, sind in die Fig. 15 von mir mit

stenden Dampfdruckerniedrigungen quantitativ zu berechnen, müßte man die tatsächlich eintretenden Volumenänderungen berücksichtigen und ferner wissen, ob die elektrolytische Dissoziation auch in den konzentrierten Lösungen eine vollständige ist und ob und wie weit man mit Änderungen der Verdampfungswärme zu rechnen hat.

Zunahmen der Verdampfungswärmen müssen zusätzliche Dampfdruckerniedrigungen bedingen, und wir können wohl annehmen, daß die abnorm großen Dampfdruckerniedrigungen konzentrierterer  $LiCl$ -Lösungen wesentlich auf Veränderungen der Verdampfungswärme des Wassers zurückzuführen sind.

Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, das über diese Fragen vorliegende Material kritisch zu sichten, und zu der Überzeugung gelangt, daß sich die bei den wässrigen Lösungen der Elektrolyte beobachteten Dampfdruckerniedrigungen auf dem von mir eingeschlagenen Wege bis zu hohen Konzentrationen als eine Überlagerung der Wirkungen chemischer Bindungen, des Eintritts von Volumenänderungen und von Veränderungen der Verdampfungswärmen befriedigend darstellen lassen. Bei den Elektrolyten scheinen die Bindungen zwischen Lm und Gelöstem die Hauptrolle zu spielen, wobei die hierbei wirkenden Lösungskräfte, auf die wir später noch eingehen werden, zugleich die Ursache des Eintritts der elektrolytischen Dissoziation sind.

### Der Einbau der Lösungskräfte in die Theorie der Lösungen.

Wenn die Konzentration eines gelösten Stoffes in einer Ls größer ist als in der koexistierenden Gasphase, sprechen wir von Lösungskräften. Das Verhältnis der Konzentration des gelösten Stoffes  $B$  in der Ls  $c_{B,Ls}$  zu der in der Gasphase  $c_{B,G}$  nennen wir die Verteilungszahl des Stoffes  $L_B$ :  $c_{B,Ls}/c_{B,G} = L_B$ . Hierbei bleibt völlig unbestimmt, ob  $B$  in der Ls in freier Form oder in irgendwelchen Bindungsverhältnissen mit dem Lm vorliegt, ebenso wenig brauchen wir zunächst die zwischen  $B$  und dem Lm wirkenden Kräfte zu kennen. Sofern für den gelösten Stoff in Gas- und Flüssigkeitsphase die Gasgesetze gelten, ist der Ausdruck  $A_m = RT \ln L_B$  ein exaktes Maß der Lösungskräfte, d. h. der Arbeit, welche gewonnen werden kann, wenn 1 Mol des gelösten Stoffes aus der Konzentration 1 in der Gasphase in die Konzentration 1 in der Flüssigkeitsphase überführt wird. Wenn die Gasgesetze für den gelösten Stoff nicht gelten, müßten wir zur Berechnung der Überführungsarbeiten die Zustandsgleichungen der gelösten Stoffe kennen, was leider meistens nicht der



Fall ist. In diesem Fall ist das Konzentrationsverhältnis zwischen den Phasen daher auch kein exaktes Maß der Lösungskräfte. Immerhin aber ist die Verteilungszahl auch dann noch eine charakteristische Größe für die zwischen  $L_m$  und Gelöstem wirkenden Kräfte, und in diesem Sinne wollen wir von ihr im folgenden Gebrauch machen. Wir wollen nun untersuchen, welche Rolle die Verteilungszahlen und die Lösungskräfte in den von uns untersuchten Zweistoffsystemen spielen, und wollen vor allem versuchen, eine Antwort auf die Frage zu finden, in welchen physikalisch-chemischen Vorgängen die Lösungskräfte ihre Ursache haben.

Beim VAN 'T HOFFschen Vermischungsvorgang, in dem das  $L_m$  nur einen leeren Raum darstellt, können die Lösungskräfte keine Rolle spielen. Der gelöste Stoff wird in das  $L_m$  so weit hineingehen, als dieses für ihn die Rolle eines leeren Raumes zu spielen vermag, weil dieser leere Raum gleich dem Flüssigkeitsvolumen abzüglich des von den Lösungsmittelmolekülen selbst eingenommenem Volumens zu setzen wäre, und wobei noch in Rechnung gesetzt werden müßte, soweit die von den Lösungsmittelmolekülen ausgeübten Kräfte sich auch in diesem Raum noch bemerkbar machen. Wie schon erwähnt, werden die in diese Rubrik fallenden Fälle im allgemeinen kaum eine nachweisbare Rolle spielen.

Bei dem PLANCKschen Vermischungsvorgang in der Anwendung auf ideale Gase spielen die Lösungskräfte ebenfalls keine Rolle. Wenn wir das Gemisch der beiden Gase  $A$  und  $B$  in einen Kasten einschließen und diesen mit einer für  $B$  durchlässigen Wand versehen, so wird der Partialdruck von  $B$  innerhalb und außerhalb dieses Kastens nacheinander gleich, d. h. es wird  $L_B$  gleich 1 sein. Bei flüssigen Gemischen liegen die Verhältnisse anders. Die in obiger Weise definierte Verteilungszahl einer reinen Flüssigkeit ist gleich dem Verhältnis ihrer molaren Konzentrationen in Flüssigkeits- und Gasphase, also für eine reine  $L_m$  bei gegebener Temperatur eine charakteristische Zahl, deren Wert von der Größe der in dem reinen  $L_m$  wirkenden VAN DER WAALSschen oder zwischenmolekularen Kräfte abhängt. Diese Kräfte können wir bei flüssigen Lösungen nicht ausschalten, und auch der gelöste Stoff wird immer diesen Kräften unterliegen. Die Rolle der halbdurchlässigen Wand bei idealen Gasen wird hier durch die Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ersetzt, in welcher die Wirkung dieser zwischenmolekularen Kräfte aufhört. Wenn wir ein  $L_m A$  mit einem Stoff  $B$  vermischen, welcher dasselbe Molvolumen

gleiche zwischenmolekulare Kräfte besitzt, so haben wir die Bedingungen erfüllt, für welche das normale RAOULT-PLANCKSche Gesetz gilt. Die Konzentrationen der Stoffe *A* und *B* in der Gasphase üben durch das ganze Mischungsgebiet denen in der *Ls* proportional, so daß  $L_A$  und  $L_B$  konzentrationsunabhängig und damit gleich den Werten sind, die sie für die reinen *Lm* besitzen. In diesem Idealfall gilt also der HENRYSche Verteilungssatz für den ganzen Mischungsbereich. Doch liegen, wie schon erwähnt, kaum Beispiele vor, welche diesen Idealbedingungen genügen, zu deren Erfüllung überdies wohl auch die Gleichheit von  $L_A$  und  $L_B$  erforderlich wäre. Im allgemeinen sind die zwischenmolekularen Kräfte von *Lm* verschieden und müssen entsprechend in Rechnung gesetzt werden. In Tabelle 2 sind für eine Reihe von Flüssigkeiten die in folgender Weise definierten Verteilungszahlen zusammengestellt, und zwar für die ihren Siedepunkten unter Atmosphärendruck ent-

Tabelle 2. Verteilungszahlen  $L_T$  einiger organischer und anorganischer Flüssigkeiten.

	$T$	$V_T$	$\lambda_T$	$L_T$
Hexan . . . . .	68·85	139·2	6·84	201·6
Cyclohexan. . . . .	80·80	115·9	7·18	250·5
Toluol. . . . .	110·31	116·8	7·94	269·3
Benzol . . . . .	80·50	95·56	7·45	303·75
Dioxan . . . . .	101·4	92·7	—	331·6
Äthylalkohol . . . . .	78·32	62·09	9·50	464·4
Ammoniak . . . . .	— 33·46	22·6	5·81	549·4
Methylalkohol . . . . .	64·72	42·64	8·57	650·66
Schwefeldioxyd . . . . .	— 10·0	39·98	6·11	721·8
Wasser . . . . .	100·00	18·34	9·69	1669·0

Siedetemperatur in °C.  $V_T$  = Molvolumen bei  $T$ .  $\lambda_T$  = Molare Verdampfungswärme in kcal.

sprechenden Temperaturen. Spalte 1 enthält die Siedetemperaturen, Spalte 2 die bei dieser Temperatur im flüssigen Zustande eingenommenen Molvolumina, Spalte 3 die molekularen Verdampfungswärmen und Spalte 4 die Werte der Verteilungszahlen, d. h. also das Verhältnis der Konzentrationen dieser Flüssigkeiten in der Flüssigkeitsphase zu der in der Gasphase, wobei der Dampfdruck in der Gasphase gleich einer Atmosphäre ist. Die  $L_m$  sind hierbei in einer Reihe angeordnet, in der gemäß Spalte 4 die bei den Siedepunkten vorhandenen Verteilungszahlen steigende Werte annehmen und beim

Wasser den größten Wert haben. Man sieht, daß dies zugleich die Reihenfolge ist, in der die Flüssigkeiten von sogenannten normalen zu den anormalen oder stark assoziierten Flüssigkeiten übergehen. Diese Zusammenstellung zeigt also, daß diese Verteilungszahlen ein ungefähres Vergleichsmaß für die Größe der zwischenmolekularen Kräfte darstellen.

Mit abnehmender Temperatur steigen die Werte dieser Verteilungszahlen in allen Fällen stark an und erreichen z. B. beim Wasser bei 0° C einen Wert von 206 000.

Die Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte in Mischungen zweier Flüssigkeiten muß sich also sowohl in Ab-

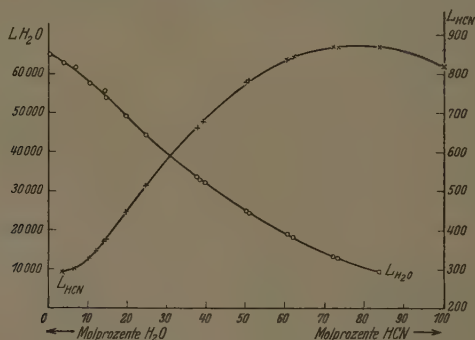


Fig. 16. Verteilungszahlen der Blausäure und des Wassers über dem System  $[H_2O-HCN]$  bei 18° C.

weichungen vom RAOULT-PLANCKSchen Gesetz wie in Abweichungen vom HENRYschen Gesetz bemerkbar machen. In Fig. 16 sind für das System  $H_2O-HCN$  die Verteilungszahlen der beiden Komponenten wiedergegeben, wie sie auf Grund der von G. BREDIG und M. SHIRADO<sup>1)</sup> bei 18° C durchgeführten Teildruckmessungen von mir und M. WELLMANN<sup>2)</sup> berechnet wurden.

Die Abszisse gibt die Molprozentage, die linke Ordinate den M.B.stab der Verteilungszahl des Wassers, die rechte den der Blausäure an. Die Verteilungszahl des reinen Wassers bei 18° ist = 65 000. Die der Blausäure bei derselben Temperatur = 820. Die Kurven zeigen

<sup>1)</sup> G. BREDIG und M. SHIRADO, Z. Elektrochem. **33** (1927) 209.

<sup>2)</sup> K. FREDENHAGEN und M. WELLMANN, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 67.

daß die Verteilungszahlen über den Gemischen in keiner Weise konstant sind, sondern sich dauernd ändern.

Mit ähnlichen Verhältnissen der Änderung der Verteilungszahlen der Konzentration werden wir bei den Mischungen aller Flüssigkeiten zu tun haben, deren zwischenmolekulare Kräfte verschieden sind. Für das System  $H_2O-HF$  habe ich zusammen mit M. WELLMANN<sup>1)</sup> bei 25° C die Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffes bestimmt. In Fig. 17 sind die Ergebnisse der Messungen in graphischer Darstellung gegeben. Über sehr verdünnten Lösungen in Wasser ist

die Verteilungszahl des Fluorwasserstoffes bei 25° = 377 000, verändert sich dann in einem unregelmäßigen Gang mit zunehmender Konzentration, nimmt bei größeren Konzentrationen schnell ab und hat über reiner Fluorwasserstoffsäure nur noch einen Wert von ungefähr 280. Um diese großen Änderungen zur Darstellung zu bringen, mußte deshalb für die Verteilungszahl ein logarithmischer Maßstab gewählt werden. Die Verteilungszahl des reinen Wassers bei 25° C ist = 43 500. Es ergibt sich also, daß reines Wasser auf Fluorwasserstoff eine ganz erhebliche Lösungskraft ausübt,

die vielleicht auf die Bildung bestimmter Verbindungen zwischen den Komponenten schließen läßt. Alles nähere muß in der genannten Abhandlung nachgelesen werden.

In den besprochenen Fällen haben die Lösungskräfte ihre Ursache in den zwischenmolekularen Kräften und sind ebenso wie diese einer näheren Berechnung noch nicht zugänglich.

Eine wesentliche Rolle spielen die Lösungskräfte auch bei den Mischungsvorgängen, bei denen zwischen Lösung und Gelöstem chemische Reaktionen in stöchiometrischen Verhältnissen statt-

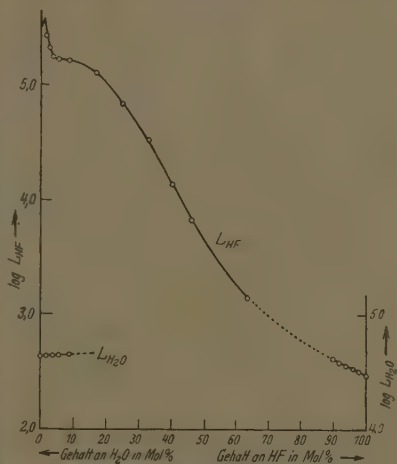


Fig. 17. Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffes über dem System  $[H_2O-HF]$  bei 25° C.

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN und M. WELLMANN, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 454.

finden. Wenn wir eine Ls aus zwei Komponenten herstellen, sonst es zunächst unbekannt, was für Vorgänge in einem solchen Gemisch stattfinden und ob der gelöste Stoff  $B$  in dem Gemisch im freien Zustand oder in irgendwelchen unbekannten Bindungsverhältnissen mit dem Lm vorhanden ist. Bevor wir also etwas über die auftretenden Vorgänge wissen, können wir die Verteilungszahl nur als das Verhältnis der Gesamtkonzentration von  $B$  in dem flüssigen Gemisch im Vergleich zu der Konzentration von  $B$  in der koexistierenden Gasphase definieren. In der gleichen Bedeutung, die wir auch im folgenden beibehalten wollen, werden die Verteilungszahlen übrigens auch in den Fällen angewandt, in denen, wie z. B. bei Lösungen von  $SO_2$  in Wasser, Bindungen mit dem Lm eintreten.

Um zu quantitativ berechenbaren Verhältnissen zu kommen, wollen wir auch hier wieder von den Verhältnissen bei idealen Gasen ausgehen. Die Rolle der Grenzfläche zwischen Flüssigkeits- und Gasphase, in der die zwischenmolekularen Kräfte zu wirken aufgehoben müssen wir hier durch eine für  $B$  halbdurchlässige Wand ersetzen. Alsdann ist die Verteilungszahl definiert durch die Beziehung:

$$L_B = \frac{\text{Gesamtkonzentration von } B \text{ im Gemisch}}{\text{Konzentration des unverbundenen } B} \quad (1)$$

Die sich ergebenden Verhältnisse wollen wir durchrechnen für den Fall, daß  $A$  und  $B$  nach folgender Gleichung reagieren:



wir vermischen  $n_A^0$  Mole  $A$  und  $n_B^0$  Mole  $B$  miteinander und wählen die Molzahlen so, daß

$$n_A^0 + n_B^0 = 1. \quad (3)$$

Wenn die Stoffe  $A$  und  $B$  nach der Reaktionsgleichung 2 miteinander reagieren, so werden nach Erreichung des Gleichgewichtes in dem Gemisch eine bestimmte Anzahl Mole ( $AB$ ) gebildet werden, die wir mit  $n_{AB}$  bezeichnen wollen. [Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt alsdann die Gleichung:

$$(n_A^0 - n_{AB}) \cdot (n_B^0 - n_{AB}) = K n_{AB}. \quad (4)$$

Für die durch Gleichung (1) definierte Verteilungszahl  $L_B$  gilt somit auch die Beziehung:

$$L_B = \frac{n_B^0}{n_B^0 - n_{AB}}. \quad (5)$$

Wenn die Stoffe  $A$  und  $B$  gegeneinander indifferent sind, d. h. wenn sich  $AB$  überhaupt nicht bildet, so erhält man wie beim PLANCKschen Vermischungsvorgang für indifferente Gase die Verteilungszahl 1.



nst aber wird die Verteilungszahl von dem Werte der Dissoziations-  
nstanten und von dem Mischungsverhältnis der beiden Stoffe ab-  
ngen. Die genaue Berechnung, welche ich gemeinsam mit Herrn  
habil. SCHMIDT durchführte, führt zu folgenden Ergebnissen.

Aus (4) erhalten wir:

$$n_{AB} = \frac{K+1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K+1}{2}\right)^2 - n_B^0 \cdot (1 - n_B^0)} \quad (6)$$

d somit

$$L_B = \frac{n_B^0}{n_B^0 - \frac{K+1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K+1}{2}\right)^2 - n_B^0 + n_B^{02}}} \quad (7)$$

as die Abhängigkeit der  $L_B$ -Werte von dem Mischungsverhältnis  
betrifft, so erhalten wir für den Grenzfall  $n_B \rightarrow 1$ , d. h. für den Fall,  
ß in der Lösung kein  $A$  mehr vorhanden ist und somit auch kein  
3 gebildet werden kann, aus (5) oder (7):

$$\lim_{n_B \rightarrow 1} L_B = 1 \quad (8)$$

n zu berechnen, welchen Grenzwerten sich die  $L_B$ -Werte für den  
deren Grenzfall  $n_B \rightarrow 0$  nähern, müssen wir Zähler und Nenner in  
ziehung (7) nach  $n_B^0$  differenzieren und dann  $n_B^0 = 0$  setzen. Wir  
alten:

$$\lim_{n_B^0 \rightarrow 0} L_B = \frac{1}{1 + \frac{-1 + 2n_B^0}{2\sqrt{(K+1)^2/4 - n_B^0 + n_B^{02}}}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{K+1}} \quad (9)$$

$$\lim_{n_B^0 \rightarrow 0} L_B = 1 + \frac{1}{K}$$

r große Werte von  $K$ , bei denen wir es schließlich mit chemisch  
einander indifferenten Gasen zu tun haben, wird:

$$\lim_{\substack{n_B^0 \rightarrow 0 \\ K \rightarrow \infty}} L_B = 1 \quad (10)$$

r kleine  $K$ -Werte, bei denen aus jedem hinzugefügten Mol von  $B$   
reh Reaktion mit  $A$  ein Mol  $AB$  entsteht, wird dagegen

$$\lim_{\substack{n_B^0 \rightarrow 0 \\ K \rightarrow 0}} L_B = \frac{1}{K} \quad (11)$$

e  $L_B$ -Werte schwanken also in Abhängigkeit von den  $K$ -Werten  
n 1 für  $K = \infty$  bis zu  $\infty$  für  $K = 0$ .

Bei gegebenen  $K$ -Werten hängen die  $L_B$ -Werte noch vom  
schungsverhältnis ab und nehmen von dem für  $n_B = 0$  erreichten  
ximalwert (Gleichung (9)) mit zunehmendem Mischungsverhältnis

bis zu dem für  $n_B=1$  erreichten Minimalwert ab, der unabhängig von den  $K$ -Werten stets gleich 1 ist (Gleichung (8)). Bei hinreichend großen Affinitäten nehmen die  $L$ -Werte im Gebiet kleiner Konzentrationen zunächst linear ab. Sobald aber  $n_B \approx n_A$  wird, biegen die  $L_B$ -Kurven jedoch je nach den  $K$ -Werten mehr oder weniger schärfer um und nähern sich asymptotisch dem Grenzwert 1 für  $\lim n_B^0 =$

Wenn man den für  $n_B^0=0$  erreichten Grenzwert der Verteilungszahl mit  $L_B^0$  und mit  $L_B'$  den Wert für  $n_B^0=0.01$  bezeichnet, so läßt sich die prozentische Abnahme durch die Gleichung darstellen:

$$\lim \frac{L_B'}{L_B^0} = - \frac{K+2}{(K+1)^2} \quad (1)$$

Hieraus berechnet sich, daß einer Zunahme des Mischungsverhältnisses um 1% eine 2%ige Abnahme der  $L_B$ -Werte entspricht, und zwar wesentlich unabhängig von den  $K$ -Werten, sofern diese nicht größer als 0.01 sind. Bei größeren  $K$ -Werten berechnet sich aus (1) eine merklich kleinere Abnahme der  $L$ -Werte. Andererseits ergibt sich, daß die prozentische Änderung der  $L$ -Werte der Zunahme des Mischungsverhältnisses um so länger proportional bleibt, je kleiner die  $K$ -Werte sind. Bei hinreichend großen Affinitäten wird also eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf 5 Mol-% eine Abnahme der  $L$ -Werte um 10% entsprechen. Abweichungen von dieser Linearität treten wesentlich erst bei solchen Mischungsverhältnissen auf, bei denen auch die vorhin berechneten Partialdruckkurven der Komponenten nicht mehr geradlinig verlaufen.

Wir haben bisher nur den Verlauf der  $L$ -Werte der einen Komponente des Gemisches besprochen. Es ergibt sich jedoch ohne weiteres, daß die  $L$ -Werte der anderen Komponente stets durch einen entgegengesetzt verlaufenden analogen Kurvenzug dargestellt werden.

Ebenso ergibt sich als selbstverständlich, daß man zu anderen Verhältnissen gelangt, wenn die Reaktion zwischen  $A$  und  $B$  nicht im Verhältnis 1:1, sondern in anderen stöchiometrischen Proportionen erfolgt. Die sich alsdann für die Verteilungszahlen ergebenden Werte sind in analoger Weise berechenbar, doch wollen wir hierauf nicht näher eingehen.

Was für ein Reaktionsschema jedoch auch immer zwischen den Komponenten des Gemisches vorliegen möge, wir gelangen in allen Fällen stets zu dem Ergebnis, daß die Verteilungszahlen von der Konzentration abhängen, und zwar in einer Weise, welche für ideale Gase und unter der Annahme, daß keine anderen Momente hinein-

ommen, genau berechenbar ist. Ein zweites wesentliches Ergebnis, auf das wir hier nochmals hinweisen wollen, liegt darin, daß die durch den Eintritt der chemischen Reaktionen bedingten Abnahmen der Partialdrucke der miteinander vermischten Gase von der Größe der Affinitäten unabhängig werden, sofern wir von dem Gebiet kleiner Affinitäten absehen.

### Die Übertragung auf flüssige Lösungen.

Wenn wir nun daran gehen, die bei Gasen gewonnenen Ergebnisse auf flüssige Lösungen zu übertragen, so tauchen zwei Bedenken auf, welche eine solche Übertragung zunächst als unmöglich erscheinen lassen. Wir sind gewohnt, die Gültigkeit des Verteilungssatzes im Gebiet kleiner Konzentrationen als eine experimentell bewiesene Tatsache anzusehen, und wir wissen zweitens, daß in den Lehrbüchern die Ansicht vertreten wird, daß es bewiesen sei, daß der Verteilungssatz für das Gebiet kleiner Konzentrationen gelten müsse. Beide Einände müssen wir auf ihre Beweiskraft näher untersuchen.

Was zunächst die Messungen anbetrifft, welche die Gültigkeit des Verteilungssatzes im Gebiet geringer Konzentrationen bewiesen haben sollen, so beziehen sich die genauesten Messungen, welche vorgehen, auf die Bestimmung elektromotorischer Kräfte. Die NERNSTschen elektrolytischen Lösungstensionen sind, wie ich an anderen Stellen dargelegt habe<sup>1)</sup>, gleich dem Produkt einer Verteilungszahl und der Sättigungskonzentration des betreffenden Elementes in der Gasphase. Sie müßten also ebenfalls konzentrationsabhängig sein, wenn die Verteilungszahlen von der Konzentration abhängig wären. Wenn also wirklich nachgewiesen wäre, daß die elektromotorischen Kräfte nach der NERNSTschen Formel, in welcher die elektrolytische Lösungstension als konzentrationsunabhängig angenommen wird, genau berechenbar wären, so wäre in der Tat der Nachweis erbracht, daß man die bei Gasen gewonnenen Gesetzmäßigkeiten nicht auf flüssige Lösungen übertragen könnte.

Aus den bei Gasen durchgeführten Berechnungen ergibt sich, daß sich der Wert der Verteilungszahlen um 4% ändert, wenn man die Konzentration von unendlicher Verdünnung bis auf 2 Mol-% erhöht, was angenähert der Konzentration einer wässrigen Lösung entspricht, in welcher in 1000 g  $H_2O$  1 Mol des zweiten Stoffes gelöst

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) 152 (1931) 321.

ist. Wir haben also zu untersuchen, ob in der Tat der Nachweis erbracht ist, daß die beobachteten elektromotorischen Kräfte nach der NERNSTschen Formel so genau berechenbar sind, daß eine 4%ige Abweichung ausgeschlossen ist, wenn man die Messungen bei angenähert unendlicher Verdünnung mit denen bei normaler Ionenkonzentration vergleicht. Das ist aber nicht der Fall. Bei allen Messungen wird vielmehr immer betont, daß schon bei Konzentrationen von etwa 0'01 norm. aufwärts merkliche Abweichungen vorliegen. Bei größeren Konzentrationen hat man der Genauigkeit der Messungen überdies nicht mehr die Aufmerksamkeit gewidmet, weil man Abweichungen von der NERNSTschen Formel als gegeben hinnahm, aber keine Wege sah, wie man diese Abweichungen berechnen könnte. Was aber verdünnte Lösungen anbetrifft, so betragen die nach der gegebenen Theorie zu erwartenden Abweichungen bei einer 0'1 norm. Ls, weil sie ja der Konzentration proportional sind, nur noch 0'4%, so daß ihre Erfassung die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigt. Es ergibt sich demnach, daß die vorliegenden experimentellen Untersuchungen keineswegs dem widersprechen, daß die elektrolytischen Lösungstensionen in der Tat eine Konzentrationsabhängigkeit zeigen, wie sie vorhanden sein müßte, wenn man die bei Gasen gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf flüssige Lösungen übertragen wollte. Ob man andererseits die bei höheren Konzentrationen beobachteten Abweichungen im Sinne der hier vorgetragenen Theorie zu deuten vermag, oder ob und wie weit sich noch andere Momente überlagern, läßt sich erst nach einer genauen Durchsicht des vorliegenden Materials entscheiden.

Was die sonstigen über Verteilungen vorliegenden Untersuchungen anbetrifft, so ist die bei ihnen erreichte Genauigkeit in den meisten Fällen so gering, daß es nicht möglich ist, aus ihnen genaue Folgerungen über die wirkenden Lösungskräfte zu ziehen.

Was nun den sogenannten thermodynamischen Beweis für die Gültigkeit des Verteilungssatzes im Gebiet verdünnter Lösungen anbetrifft, so stützt sich dieser einzig und allein auf den Gedankengang, daß im Gebiet sehr verdünnter Lösungen jedes hinzukommende Molekül des gelösten Stoffes auf hinreichend viele unbeeinflusste Moleküle des Lösungsmittels trifft und demnach von diesen ebenso beeinflusst werden müßte, wie ein Molekül in dem reinen Lösungsmittel der Fall sein würde. In diesem Gedankengang steckt ein leicht erkennbarer Fehler. In gleicher Weise könnten wir auch bei Gemischen von Gasen operieren. Auch hier wird bei sehr e

gen Konzentrationen des zweiten Gases ein fremdes Molekül stets eine große Anzahl von unbeeinflussten Molekülen des Lösungsgases sein. Wir können aber hieraus keineswegs schließen, daß die einwirkenden Wechselwirkungen deshalb konzentrationsunabhängig sind. Wir wissen vielmehr, daß dies nicht zulässig ist, sondern daß wir die wirksame Konzentration eines Gases stets seinem Partialdruck proportional einzusetzen haben. Wenn wir demnach bei Flüssigkeiten erwiesen ansehen, daß ein Lm auch in verdünnter Ls bei Zusatz eines fremden Stoffes eine der Konzentration proportionale Erniedrigung seines Dampfdruckes erleidet, so folgt hieraus, daß wir in einer Ls die aktive Menge eines Lm niemals gleich der des reinen Lm setzen können, sondern daß wir die bei Herstellung der Ls eingetretene Erniedrigung seines Dampfdruckes berücksichtigen müssen, eine proportionale Änderung der aktiven Menge des flüssigen Lm bringt. Ebenso wie wir bei Gasgemischen die wirksame Menge eines Gases proportional seinem Partialdruck zu setzen haben, müssen wir bei Lösungen die aktive Menge des Lm seinem Dampfdruck proportional zu setzen. Wenn wir dies aber tun, so gelangen wir ohne weiteres zu dem vorhin für Gase abgeleiteten Ergebnis, daß die auf Wechselwirkungen mit dem Lm beruhenden Lösungskräfte und damit auch Verteilungszahlen in dem Betrage konzentrationsabhängig sein müssen, in dem die Dampfdrucke der Lm durch die Wechselwirkungen mit dem gelösten Stoff erniedrigt werden.

Beispiele für das Vorhandensein außerordentlich großer Lösungseffekte bieten die Lösungen der Elektrolyte in Wasser. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über einige derartige Lösungskräfte, die von mir für den Übergang der Atome der betreffenden Elemente in die zugehörigen Ionenfunktionen in Wasser berechnet wurden<sup>1)</sup>. Spalte 1 enthält die Anzahlgewichte des betreffenden Vorganges. Spalte 2 den Logarithmus der zu-

Tabelle 3.

Vorgang	$\log P = \log \frac{c \text{ (Lösungsfunktion)}}{c \text{ (Gasatom)}}$	Vorgang	$\log P = \log \frac{c \text{ (Lösungsfunktion)}}{c \text{ (Gasatom)}}$
$H \rightarrow H^+$	39.48	$Ag \rightarrow Ag^+$	32.9
$F \rightarrow F^-$	72.6	$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	35.5
$Cl \rightarrow Cl^-$	45.35	$Tl \rightarrow Tl^+$	31.6
$Br \rightarrow Br^-$	35.68	$Cd \rightarrow Cd^{2+}$	29.7
$J \rightarrow J^-$	22.76	$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	45.5
$Hg \rightarrow Hg^{2+}$	22.4	$Na \rightarrow Na^+$	61.5

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) 152 (1931) 359.



gehörigen elektrolytischen Verteilungszahl, welche von mir mit dem Buchstaben  $P$  bezeichnet wurde. Diese elektrolytischen Verteilungszahlen bilden also ein Maß der elektrolytischen Solvatationsenergie, wobei näheres in der betreffenden Arbeit nachgelesen werden muß. Diese Zusammenstellung zeigt auch, daß die hier wirkenden Lösungskräfte ganz andere Größenordnungen haben als diejenigen, welche wir vorhin auf die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte zurückführten, und welche den Betrag von 6 Zehnerpotenzen nicht übersteigen.

Leider ist es bisher noch nicht möglich gewesen, nähere Vorstellungen über die zwischen den betreffenden Atomen und dem wirkenden Bindungskräfte zu entwickeln, als deren Ergebnis der elektrolytische Ionenzustand resultiert<sup>1)</sup>. Trotzdem aber lassen sich einige Folgerungen als wahrscheinlich hinstellen. Es ist anzunehmen, daß das von den gelösten Stoffen in der Ls eingenommene scheinbare Molvolumen bei chemisch einander ähnlichen Elementen um so kleiner ist, je größer die Lösungskräfte sind, und ferner, daß die durch die gelösten Ionen bewirkten Erhöhungen der Binnendrucke mit zunehmenden Lösungskräften größer werden.

### Zusammenfassung.

Ausgehend von der VAN 'T HOFFschen Erkenntnis des Zusammenhanges des Dampfdruckunterschiedes zwischen den gasförmigen Phasen von Lm und Ls mit dem osmotischen Druckunterschied zwischen ihren flüssigen Phasen, und aufbauend auf der PLANCKschen thermodynamischen Betrachtungsweise, habe ich die Grundlagen einer allgemeinen, das ganze Mischungsgebiet umfassenden Theorie der Zweistoffsysteme zu geben versucht.

Ich bin hierbei von den binären Gemischen idealer Gase ausgegangen, deren Verhalten sich vollständig übersehen und quantitativ berechnen läßt, und für das sich auch die thermodynamischen Bedingungen einwandfrei formulieren lassen, die für den Eintritt bestimmter Vorgänge charakteristisch sind. Entsprechend der thermodynamischen Schlußweise wurde dann die Folgerung gezogen, daß auch flüssige Lösungen, sofern sie den für einen bestimmten Vermischungsvorgang charakteristischen thermodynamischen Bedingungen genügen, ein gleiches Verhalten wie die entsprechenden Gasgemische zeigen.

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) 152 (1931) 359.

üssen, wobei an Stelle der Partialdrucke die Dampfdrucke der flüchtigen Komponenten zu treten haben. Unter den möglichen Mischungsvorgängen lassen sich drei heraussondern, welche besonders einfachen Vermischungsbedingungen genügen, und für welche sich Partialdruck- bzw. Dampfdruckänderungen ergeben, welche in besonders einfachen Beziehungen zu der molaren Zusammensetzung der Gemische stehen:

### 1. Der VAN 'T HOFFsche Mischungsvorgang.

Bei diesem Mischungsvorgang, der für flüssige Lösungen allerdings kaum eine Bedeutung hat, treten überhaupt keine Partialdruck- bzw. Dampfdruckänderungen ein. Leider hat VAN 'T HOFF diesen Mischungsvorgang bei seinem Versuch, bei Gasen ein Analogon zum osmotischen Druck zu schaffen, in falscher Weise gedeutet, und da dieser Fehler nicht bemerkt wurde, hat diese Deutung fast ein halbes Jahrhundert lang die Grundlage gebildet, auf der sich die Gasdrucktheorie des osmotischen Druckes, die doch eine reine Fiktion darstellt, so lange halten konnte.

### 2. Der PLANCKsche Mischungsvorgang.

Bei diesem Mischungsvorgang, der unter konstantem Druck erfolgt, sind die eintretenden Druckänderungen durch die den Mischungsvorgang begleitenden Volumenänderungen bedingt. Für den Fall, daß die beiden miteinander vermischten Stoffe unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur gleiche Molvolumina haben, und daß für jedes Gas  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  ist, resultiert das normale RAOULT-PLANCKsche Gesetz:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Im Fall, daß die beiden miteinander vermischten Stoffe nicht gleiche Molvolumina einnehmen, tritt an dessen Stelle das folgende Gesetz:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2},$$

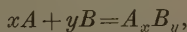
bei für  $V_1$  und  $V_2$  die von den einzelnen Stoffen in der Lösung tatsächlich eingenommenen Molvolumina einzusetzen sind.

Diese Gleichungen können nur gelten, sofern es sich um die Mischung indifferenten Stoffe handelt, und sofern bei der Mischung keine Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten. Da dies letztere nur dann der Fall sein kann, wenn  $(A \leftrightarrow A) = (A \leftrightarrow B) = (B \leftrightarrow B)$ , so dürfte es kaum Fälle geben, welche dem RAOULT-PLANCKschen Gesetz streng gehorchen. Da jedoch die Abweichungen von der

Volumadditivität und der Volumgleichheit und die eintretenden Veränderungen der zwischenmolekularen Kräfte nicht voneinander unabhängig sind, ist es denkbar und wohl auch wahrscheinlich, daß sich die durch diese beiden Momente bedingten Einflüsse teilweise kompensieren, so daß auf dem Wege der Kompensation eine angenäherte Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes zustande kommen kann.

### 3. Der FREDENHAGENSche Vermischungsvorgang.

Bei diesem Vermischungsvorgang, bei dem das Volumen der entstehenden Ls gleich dem des Lm bleibt, haben die eintretenden Dampfdruckänderungen ihre Ursache in dem Eintritt chemischer Reaktionen, welche auch bedingen, daß bei der Vermischung Wärmetönungen auftreten. Wenn die Reaktion zwischen den beiden Komponenten nach der Gleichung erfolgt:



so resultiert für nicht zu große Konzentrationen eine Dampfdruckerniedrigung nach der RAOULT-FREDENHAGENSchen Gleichung:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{x n_2}{y n_1}.$$

Der Gang der Dampfdruckerniedrigung für das ganze Mischungsbereich läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz leicht berechnen. Diese Gleichung fällt für monomolekulare Reaktionen und für das Gebiet sehr kleiner Konzentrationen sehr nahe mit dem RAOULT-PLANCKSchen zusammen, während sich mit ansteigender Konzentration zunehmende Unterschiede ergeben.

Es wird gezeigt, daß es unter den binären Schmelzen anorganischer und organischer Verbindungen und den binären Metalllegierungen zahlreiche Systeme gibt, welche sich nur durch den Eintritt chemischer Reaktionen und die durch sie bedingten Dampfdruckerniedrigungen deuten lassen.

Im übrigen wird darauf hingewiesen, daß man kaum damit rechnen kann, daß es — abgesehen von den Mischungen idealer Gase — Systeme gibt, welche den aufgestellten einfachen Grenzbedingungen streng genügen. Man wird im allgemeinen mit der Überlagerung mehrerer Vorgänge, d. h. sowohl mit Volumenänderungen wie mit chemischen Reaktionen, wie auch mit Änderungen der Verdampfungswärmen zu rechnen haben, wobei es natürlich Fälle geben wird, in denen ein bestimmter Einfluß die andern mehr oder weniger weit überwiegt.

Das Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften sowohl wie der Eintritt chemischer Reaktionen zwischen den beiden Komponenten bedingen das Auftreten von Lösungskräften, als deren Maß unter gewissen Bedingungen die Verteilungszahlen ansehen können. Es wird gezeigt, daß der Verteilungssatz nur dann gelten kann, wenn die beiden Komponenten des Systems gegeneinander indifferent sind, und wenn sie zugleich auch gleiche zwischenmolekulare Kräfte besitzen. Da dieser Sonderfall kaum je erfüllt ist, so müssen die Verteilungszahlen mehr oder weniger konzentrationsabhängig sein, was an einigen Beispielen besprochen wird.

Für den Fall, daß chemische Reaktionen zwischen den beiden Komponenten des Gemisches eintreten, lassen sich sowohl die Größe der Verteilungszahlen wie ihre Konzentrationsabhängigkeit berechnen. Der Wert der Verteilungszahlen ist sowohl von der Größe der Affinität zwischen den beiden Komponenten wie von dem Mischungsverhältnis abhängig. Es ergeben sich folgende Grenzwerte:

$$\lim_{\substack{n_B^0 \rightarrow 0 \\ K \rightarrow \infty}} L_B = 1; \quad \lim_{\substack{n_B^0 \rightarrow 0 \\ K \rightarrow 0}} L_B = 1/K;$$

Die Werte der Verteilungszahlen nehmen mit zunehmender Molkonzentration ab, wobei die Abnahme zunächst der Konzentration proportional ist. Für den Fall, daß die Reaktionen im Verhältnis 1:1 aufgehen, nehmen die Verteilungszahlen von ihrem bei unendlicher Verdünnung erreichten Grenzwert bei einer Erhöhung der Konzentration auf 0·1 norm. um 0·4%, bei Erhöhung auf 1·0 norm. um 4% ab. Es wird darauf hingewiesen, daß die bisher vorliegenden Messungen der hier geforderten Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungszahlen sehr wohl zu vereinbaren sind.

Greifswald, den 4. Oktober 1937.

# Osmotischer Druck, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie in den Systemen Nitrocellulose—Cyclohexanon und Nitrocellulose—Aceton.

Von

Ch. G. Boissonnas und Kurt H. Meyer.

(Eingegangen am 26. 3. 38.)

Es wird die Gleichung zur Berechnung der Verdünnungsentropie und der Verdünnungswärme aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks entwickelt und gezeigt, welche Vernachlässigungen erlaubt sind. Es werden auf Grund eigener Versuche Verdünnungsentropie und -wärme für das System Nitrocellulose—Cyclohexanon angegeben. Es wird gezeigt, daß die kürzlich von G. V. SCHULZ angegebenen Werte der Entropie und der Verdünnungswärme für das System Nitrocellulose—Aceton infolge eines Rechenfehlers um 100% unrichtig sind, und daß Zweifel an der Zuverlässigkeit seiner Messungen bestehen.

Bekanntlich zeigen kettenpolymere hochmolekulare Substanzen bereits in sehr geringen Konzentrationen Abweichungen vom idealen Verhalten einer idealen Lösung, d. h. einer Lösung, die bei allen Drucken und Temperaturen der Gleichung genügt

$$a_1/N_1 = 1.$$

( $a_1$  = Aktivität,  $N_1$  = Molenbruch der Komponente 1, d. i. Lösungsmittel.)

Bei allen Lösungen wird diese Bedingung für  $N_2 \rightarrow 0$  erfüllt. Die Abweichungen vom idealen Verhalten treten aber bei Lösungen von kettenpolymeren Stoffen schon bei viel niederen Werten von  $N_1$  auf als bei niedermolekularen und bewegen sich immer in der gleichen Richtung, nämlich im Sinne von  $a_1/N_1 < 1$ . Sie finden sich sehr verständlich bei allen osmotischen Eigenschaften; z. B. beim osmotischen Druck, der Diffusionsgeschwindigkeit und, wie SIGNER gefunden hat, bei dem Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge.

Um die Gründe für diese Abweichungen zu untersuchen, gehen wir von den für die ideale Lösung geltenden Gleichungen aus<sup>2)</sup>

$$F_1 - F_1^0 = RT \ln N_1$$

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = 0$$

$$\bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1 \text{ („ideale Entropie“).}$$

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 18 (1935) 701. <sup>2)</sup> Schreibweise nach LEWIS-RANDALL, Thermodynamik. Deutsche Ausgabe. Wien 1927.



Abweichungen können von folgenden Einflüssen herrühren:

1. vom Energieglied:  $H_1 - H_1^0 < 0$ ,  $S_1 - S_1^0 = -R \ln N_1$  (4)  
(ideale Lösung nach HILDEBRAND).

2. vom Entropieglied:  $S_1 - S_1^0 > -R \ln N_1$ ;  $H_1 - H_1^0 = 0$ . (5)

Beispiel, das diesem Fall nahe kommt, ist das von K. H. MEYER und LÜHDEMANN<sup>1)</sup> studierte System Tetrachlorkohlenstoff—Thapsiadioleylester.

3. von beiden Gliedern:  $H_1 - H_1^0 < 0$ ;  $S_1 - S_1^0 > -R \ln N_1$ . (6)

Nach einigen Autoren sollen die Abweichungen ausschließlich der molekularen Verdünnungswärme  $H_1 - H_1^0 < 0$  (Wärmeabgabe) ihren. Dieser Standpunkt wird, wie es scheint, von BRÖNSTED<sup>2)</sup> bis vor kurzem von G. V. SCHULZ<sup>3)</sup> eingenommen und ist neuerdings auch von KRATKY und MUSIL<sup>4)</sup> vertreten worden.

Demgegenüber sind OSTWALD<sup>5)</sup> und HALLER<sup>6)</sup> der Meinung, daß besondere Abweichung der Entropie vom idealen Verhalten vorliegt. Diese Ansicht wird auch von K. H. MEYER und LÜHDEMANN, BOISSONNAS und K. H. MEYER<sup>7)</sup> geteilt; diese Autoren zeigten, auch langkettige Substanzen vom Molgewicht etwa 500 diese Abweichung zeigen. Und zwar zeigt das von diesen Autoren gebrachte Material, daß  $H_1 - H_1^0 = 0$ ,  $> 0$  und  $< 0$  sein kann, daß aber die Entropie immer im gleichen Sinne abweicht:

$$\bar{S}_1 - S_1^0 > -R \ln N_1. \quad (7)$$

Im Falle  $\bar{H}_1 - H_1^0 < 0$  (Wärmeabgabe beim Lösen) wirken also Energie- und Entropieglied in gleicher Richtung, nämlich in der Richtung einer Erhöhung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung, im Falle  $\bar{H}_1 - H_1^0 > 0$  wirken sie einander entgegen. Als Beispiel eines Systems mit einem hochpolymeren Stoff wurde BOISSONNAS und K. H. MEYER<sup>8)</sup> das System Nitrocellulose—Cyclohexanon untersucht. Auch hier wurde die Abweichung der Entropie gefunden; die Tabelle 1 bringt die Werte der Verdünnungsentropie bei verschiedenen Konzentrationen ( $W = \frac{\text{g Cyclohexanon}}{\text{g Lösung}}$ ): oben die Werte der idealen Entropie  $-R \ln N_1$ ; endlich die zuge-

<sup>1)</sup> K. H. MEYER und LÜHDEMANN, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 307. <sup>2)</sup> BRÖNSTED, *Z. physik. Chem. (A)* **168** (1934) 381. <sup>3)</sup> G. V. SCHULZ, *Naturwiss.* **22** (1937)

<sup>4)</sup> KRATKY und MUSIL, *Z. Elektrochem.* **43** (1937) 326. <sup>5)</sup> OSTWALD, *ibid.* **49** (1929) 60. *Z. physik. Chem. (A)* **159** (1932) 375. <sup>6)</sup> HALLER, *ibid.* **56** (1931) 279. <sup>7)</sup> BOISSONNAS, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 768.

BOISSONNAS und K. H. MEYER, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 783.

hörigen Werte  $\bar{H}_1 - H_1^0$ . Da  $H_1 - H_1^0 < 0$ , so verstärken sich beide Effekte und die osmotischen Abweichungen beruhen auf einem zusammenwirken beider Erscheinungen [Fall 3, Gleichung (6)].

Tabelle 1. System Nitrocellulose—Cyclohexanon.  
(Messungen nach CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER.)  
Differentielle molare Verdünnungsentropie und Verdünnungswärme  
(in cal pro Mol Lösungsmittel).

$W$	$N_2 \cdot 10^5$	$\bar{S}_1 - S_1^0$ cal/Grad pro Mol $\cdot 10^5$	$(\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{ideal}}$ cal/Grad pro Mol $\cdot 10^5$	$\bar{H}_1 - H_1^0$ cal/Mol $\cdot 10^2$
0.01705	2.43	+7	+4.8	-1.5
0.0333	4.83	+20	+9.6	-9
0.0612	9.13	+80	+18.2	-17

In einer etwas später erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> behandelt G. V. SCHULZ das System Nitrocellulose—Aceton und glaubt ebenfalls zu dem Resultat zu kommen, daß die Entropie größer ist als die ideale Entropie, und daß auch  $\bar{H}_1 - H_1^0$  ähnliche Werte annimmt wie im System Nitrocellulose—Cyclohexanon. Leider ergibt aber der Vergleich der SCHULZschen Werte der Entropie mit den von ihm selbst angegebenen Werten des osmotischen Druckes, daß seine Berechnung fehlerhaft ist. Wir wollen deshalb die theoretischen Grundlagen der Berechnung von  $\bar{H}_1 - H_1^0$  und  $\bar{S}_1 - S_1^0$  auseinandersetzen.

#### Berechnung der Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie.

Aus 
$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_1, \quad \text{wo} \quad \bar{F}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{n_2, \dots}, \quad (8)$$

ergibt sich die Gleichung

$$\left(\frac{\partial (\bar{F}_1 - F_1^0)}{\partial T}\right)_{P, n_2, \dots} = -(\bar{S}_1 - S_1^0), \quad (9)$$

welche die Grundlage der Berechnung der Entropie bildet.

Es gilt weiter

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial P}\right)_{T, n, \dots} = \bar{v}_1. \quad (10)$$

Im osmotischen Gleichgewicht gilt:

$$\bar{F}_{1(P)} = F_{1(P^0)}^0, \quad (11)$$

wo  $P$  = Druck auf die Lösung und  $P^0$  = Druck auf das Lösungsmittel (Komponente 1). Aus (10) folgt:

$$\bar{F}_{1(P)} - \bar{F}_{1(P^0)} = \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP. \quad (12)$$

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 1.

Wenn man in (12)  $F_{1(P)}$  durch  $F_{1(P^0)}^0$  ersetzt, erhält man

$$F_{1(P^0)}^0 - \bar{F}_{1(P^0)} = -(\bar{F}_1 - F_1^0)_{P^0} = \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP. \quad (13)$$

Wir differenzieren (13) nach  $T$ , um nach Gleichung (9) die Verdünnungsentropie zu erhalten.

$$\left[ \frac{\partial (\bar{F}_1 - F_1^0)}{\partial T} \right]_{P^0} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP \right]_{P^0} = -(\bar{S}_1 - S_1^0)_{P^0}. \quad (14)$$

Praktisch begnügt man sich damit, den osmotischen Druck für zwei Temperaturen zu messen, was durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$\frac{(\bar{F}_1 - F_1^0)_T - (\bar{F}_1 - F_1^0)_{T'}}{T - T'} = - \frac{\left[ \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP \right]_T - \left[ \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP \right]_{T'}}{T - T'} = -(\bar{S}_1 - S_1^0). \quad (15)$$

Man erhält so die Verdünnungsentropie bei einer zwischen  $T$  und  $T'$  gelegenen Temperatur.

Auf ähnliche Weise kann man die Verdünnungswärme  $H_1 - H_1^0$  mitteln. Aus der Gleichung:

$$\left[ \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right]_P = H \quad (16)$$

setzt man an Stelle von (14):

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\bar{F}_1 - F_1^0}{T} \right)}{\partial (1/T)} \right]_{P^0} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP}{T} \right)}{\partial (1/T)} \right]_{P^0} = \bar{H}_1 - H_1^0 \quad (17)$$

oder, wenn man sich mit Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen begnügt:

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = \frac{\left[ \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP \right]_T - \left[ \int_{P^0}^P \bar{v}_1 dP \right]_{T'}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}}. \quad (18)$$

Für die Berechnung muß man das partielle molare Volumen der Komponente 1 in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration kennen. Wir haben also diese drei Faktoren zu untersuchen.

#### a) Die Abhängigkeit von $\bar{v}_1$ vom Druck.

Die Kompressibilität der Flüssigkeiten ist gering. Die Kompressibilität

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{v_1} \frac{v_1 - v_2}{p_1 - p_2} \quad (19)$$

nimmt mit der Temperatur zu und fällt mit dem Druck. Für Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $50^\circ$  und Drucke zwischen 0 und 10 Atm. be-

sitzen die organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Aceton, Äther, Chlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol, eine Kompressibilität  $\beta$  zwischen  $10$  und  $200 \cdot 10^{-6} \text{ Atm}^{-1}$ . Eine Druckerhöhung um  $10 \text{ Atm.}$  bringt also folgende Volumänderung mit sich:

$$\frac{v_1 - v_2}{v_1} = (p_1 - p_2) \beta = 2 \cdot 10^{-3} = 0.2\%.$$

Für Drucke unter  $4$  bis  $5 \text{ Atm.}$  überschreitet also die anzubringende Korrektur nicht  $1/1000$  und kann somit vernachlässigt werden.

#### b) $\bar{v}_1$ in Abhängigkeit von der Konzentration.

Es scheint uns unbedingt nötig, diese Abhängigkeit jedesmal experimentell zu bestimmen. (Die Bestimmung der Dichte an verschiedenen konzentrierten Lösungen Cyclohexanon—Nitrocellulose ergab, daß das partielle Molvolumen des Cyclohexanons für Lösungen von  $0$  bis  $10\%$  Nitrocellulose gleich dem des reinen Cyclohexanons ist mit einem Fehler von weniger als  $1/1000$ .)

#### c) $\bar{v}_1$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

$\bar{v}_1$  ändert sich bei organischen Flüssigkeiten um einige Prozent je  $10^\circ$ . Die Temperaturabhängigkeit kann daher nicht vernachlässigt werden; eine Vernachlässigung kann zu Werten der Lösungsentpie oder der Lösungswärme führen, die um  $100\%$  falsch sind.

Gestützt auf die vorangehende Diskussion können wir die Gleichung (15) in folgender Form schreiben:

$$S_1 - S_1^0 \approx \frac{[\bar{v}_1(P - P^0)]_T - [\bar{v}_1(P - P^0)]_{T'}}{T - T'} \quad (0)$$

und die Gleichung (18) in der Form:

$$\bar{H}_1 - H_1^0 \approx \frac{\frac{[v_1(P - P^0)]_T}{T} - \frac{[\bar{v}_1(P - P^0)]_{T'}}{T'}}{1/T - 1/T'} \quad (1)$$

Für den Fall, in dem  $\bar{v}_1 = v_1^0$  ist, können wir setzen:

$$\bar{S}_1 - S_1^0 \approx \frac{[v_1^0(P - P^0)]_T - [v_1^0(P - P^0)]_{T'}}{T - T'} \quad (2)$$

$$\bar{H}_1 - H_1^0 \approx \frac{\frac{[v_1^0(P - P^0)]_T}{T} - \frac{[v_1^0(P - P^0)]_{T'}}{T'}}{1/T - 1/T'} \quad (3)$$

Wir haben uns bei unseren Berechnungen (siehe Tabelle 1) dieser beiden Gleichungen bedient.

#### Die Messungen und Berechnungen von G. V. SCHULZ.

SCHULZ hat die osmotischen Drucke der Nitrocellulose in Aceton bei drei Konzentrationen und zwei Temperaturen bestimmt; um aus

den Drucken  $H$  und  $S$  berechnen zu können, müssen wir die Abhängigkeit von  $\bar{v}_1$ , von der Konzentration, dem Druck und der Temperatur kennen.

Da SCHULZ auf die Frage einer möglichen Volumänderung beim Lösen überhaupt nicht zu sprechen kommt, setzt er wohl ohne weitere Prüfung

$$\bar{v}_1 = v_1^0,$$

wir — mit aller Reserve — annehmen wollen. Ebenso vernachlässigen wir die Volumänderung durch den Überdruck von etwa 0,3 Atm.; sie beträgt nicht mehr als 0'0001  $v_1^0$ .

Wir können also (22) und (23) benutzen.

Das Molvolumen des Acetons bei den von SCHULZ benutzten Temperaturen entnehmen wir aus LANDOLT-BÖRNSTEIN:

$t$	$T$	$d_1$	$v_1$
14'5	287'5	0'799	72'7
38'5	312'5	0'768	75'6

In Gleichung (22) und (23), diesen Werten, sowie den Werten, die SCHULZ für den osmotischen Druck angibt, erhalten wir die in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen für  $\bar{H}_1 - H_1^0$  und  $\bar{S}_1 - S_1^0$ .

Tabelle 2. System Nitrocellulose—Aceton.

Differentielle Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie, nach den Messungen von SCHULZ berechnet.

$P - P^0$ Atm. ( $\cdot 10^3$ ) Messungen nach SCHULZ		$H_1 - H_1^0$ cal/Mol ( $\cdot 10^2$ )		$S_1 - S_1^0$ cal/Mol Grad ( $\cdot 10^5$ )	
14'5°	39'5°	Bs. u. K. H. M. Berechnung	SCHULZ Berechnung	Bs. u. K. H. M. Berechnung	SCHULZ Berechnung
5'76	6'15	+ 0'27		+ 4'6	
5'85	6'23	+ 0'24	— 0'22	+ 4'4	+ 2'9
5'97	6'42	+ 0'36		+ 4'9	
15'6	16'4	+ 0'17		+ 10'4	
17'2	17'9	— 0'17	— 1'33	+ 10'0	+ 5'9
17'2	18'15	+ 0'36		+ 11'8	
29'6	30'9	— 0'10		+ 17'8	
29'45	30'55	— 0'48	— 2'91	+ 16'4	+ 8'4
30'0	31'2	— 0'34		+ 17'4	

SCHULZ dagegen berechnet die differentielle Verdünnungswärme  $v_1^0$  cm<sup>3</sup> Aceton (loc. cit., Tabellen 5, 11) und multipliziert das Resultat mit 74'2, dem mittleren Werte des Molvolumens, was nicht zulässig ist, da es auf folgende Gleichung herauskommt:



$$\bar{H}_1 - H_1^0 = \frac{\left[ \frac{(P - P^0)_T}{T} - \frac{(P - P^0)_{T'}}{T'} \right] \cdot v_1^0(T'')}{1/T - 1/T'}$$

( $T''$  = mittlere Temperatur.)

Die Größe des Fehlers — etwa 100 % — geht aus der Zusammenstellung der richtigen und der falschen Werte hervor. Da er die Entropie dann durch die Gleichung

$$S = (H - F)/T$$

mit den falschen Werten von  $H$  berechnet, sind auch die Entropiewerte unrichtig.

Merkwürdigerweise sagt SCHULZ wörtlich (S. 21): „Um diese zusätzlichen Entropieanteile weiter thermodynamisch zu charakterisieren, wären vor allem sehr genaue Bestimmungen des spezifischen Volumens . . . nötig“ — handelt es sich nicht danach, obwohl Dichtebestimmungen bekanntlich leicht mit einer Genauigkeit auszuführen sind, die die Meßgenauigkeit der osmotischen Drucke übertrifft.

Bei richtiger Berechnung erhält man (Tabelle 2) aus den osmotischen Drucken von SCHULZ Werte für die Verdünnungswärme, die um 0 herum liegen und teils schwach positiv, teils schwach negativ sind. Das System Aceton—Nitrocellulose verhielte sich also energetisch ganz anders als das System Cyclohexanon—Nitrocellulose, was sehr unwahrscheinlich ist. Das Resultat ist auch sehr schwer vereinbar mit dem von SCHULZ selbst zitierten calorimetrischen Befunde von OKAMURA<sup>1)</sup>, wonach Nitrocelluloselösungen in Aceton beim Verdünnen Wärme abgeben. All dies deutet nach unserer Meinung auf Meßfehler hin.

Aus den von SCHULZ angegebenen Werten für  $P - P^0$  geht nicht in der Tat hervor, daß eine Fehlerquelle in ihnen vorhanden ist, wie wir im Gegensatz zu SCHULZ ausgeschaltet haben: die Änderung des osmotischen Druckes mit der Zeit. Wir haben mehrfach abwechselnd bei  $T$  und  $T'$  den Druck jeder Lösung gemessen und jedesmal die zugehörige Zeit abgelesen, so daß wir beide Drucke auf die Zeit extrapolieren konnten und dadurch wirklich vergleichbare Werte erhielten. SCHULZ hat dagegen Mittelwerte der Drucke verwendet, trotzdem der Druck offensichtlich steigt (vgl. seine Tabelle). Wir möchten daher annehmen, daß die bei 14°5' und 39°5' von SCHULZ gemessenen Drucke nicht miteinander vergleichbar und zur Berechnung der Verdünnungsentropie und Verdünnungswärme unbrauchbar sind.

<sup>1)</sup> OKAMURA, Kolloid-Z. 65 (1933) 175.

## Die photochemische Phosgenbildung. X.

### Die durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung bei Drucken von 100 bis 10 mm *Hg*.

Von

W. Franke und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 9. 4. 38.)

Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung wird bis ab zu 10 mm *Hg*-Gesamtdruck gemessen. Auch unter diesen Bedingungen läuft die Reaktionsgeschwindigkeit analog wie bei den Versuchen mit hohem *Cl<sub>2</sub>*-Druck proportional der Wurzel aus dem Kohlenoxyddruck.

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> wurde die Kinetik der photochemischen durch Chlor sensibilisierten Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff untersucht. Die Reaktion erwies sich als eine Kettenreaktion, die bei Zimmertemperatur und einem Kohlenoxyd- und Chlordruck von etwa  $\frac{1}{2}$  Atm. eine Quantenausbeute von ca 1000 Molekülen/ $h\nu$  hat. Sie folgt dem Geschwindigkeitsgesetz:

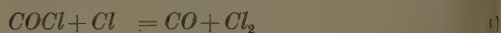
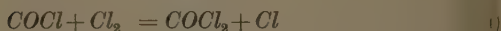
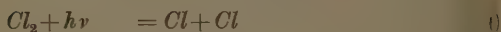
$$d[CO_2]/dt = k[Cl_2]^x[CO]^{1/2}.$$

Der Exponent  $x$  kann hierin Werte zwischen 0.5 und 1 annehmen, nachdem, ob der Kettenabbruch im Gasraum oder an der Wand stattfindet. Besonders wesentlich und die Deutung erschwerend war der Umstand, daß die *CO*-Potenz bei allen Änderungen der Versuchsbedingungen erhalten blieb im Gegensatz zur Phosgenbildung, bei der sich die *CO*-Potenz in gleicher Weise wie die Chlorpotenz ändert.

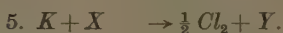
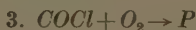
BODENSTEIN und Mitarbeitern ist es gelungen, für die Phosgenbildung<sup>2)</sup> einen Mechanismus aufzufinden, der allen experimentellen Befunden nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gerecht wird. Das im folgenden angegebene Reaktionsschema lautet:

<sup>1)</sup> BUTEFISCH, Diss. Hannover 1921. H. KAHLE, Diss. Hannover 1922. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. **129** (1927) 241. H.-J. SCHUMACHER und STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 169.

<sup>2)</sup> M. BODENSTEIN, C. WAGNER und S. LENHER, Z. physik. Chem. (E) **3** (1929) 1. M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. **35** (1937) 382.



Dagegen ist es trotz großer Bemühungen noch nicht gelungen, für die Kohlendisäurebildung ein vollständiges Schema aufzustellen. Sicher ist lediglich, daß der Sauerstoff mit dem bei der Phosgenreaktion nach (2) gebildeten Radikal  $\text{COCl}$  unter Bildung eines Peroxyds reagiert und daß der Zerfall und die Reaktionen dieses Peroxyds für die Entstehung der Kohlendisäure und des Kettenträgers verantwortlich zu machen sind, so daß man im Prinzip für die Kohlendisäurebildung das folgende Schema erhält<sup>1)</sup>:



Hierin bedeuten  $P$  ein Peroxyd,  $K$  einen Kettenträger und  $X$  und  $Y$  Moleküle nicht näher bekannter Art. Dieses Schema führt jedoch noch nicht zu der für die Kohlendisäurebildung experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgleichung.

Es mußte nun mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das für die  $\text{CO}_2$ -Bildung gefundene Gesetz möglicherweise ein Grenzgesetz ist und daß bei extremen Versuchsbedingungen eine Änderung der  $\text{Cl}_2$ -Potenz erfolgt. Für einen solchen Fall hätte man wahrscheinlich ohne größere Schwierigkeiten einen Mechanismus angeben können.

Da die bisher vorliegenden Versuche über die sensibilisierte Kohlendisäurebildung durchweg in einem Druckgebiet von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Atm. durchgeführt waren, sollten nunmehr diese Versuche bis herab zu möglichst kleinen Drucken ausgedehnt werden.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. Elektrochem. **42** (1936) 522. In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit wird W. BRENSCHKE über die Ergebnisse von Versuchen über die gleichzeitige  $\text{CO}_2$ - und  $\text{COCl}_2$ -Bildung im System  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{O}_2$  berichten. Sie tragen dazu bei, den komplizierten Kettenmechanismus der  $\text{CO}_2$ -Bildung, ausgenommen den Kettenabbruch, aufzuklären.

### Die Apparatur.

Die Apparatur, in der die Reaktion untersucht wurde, war ähnlich den gebaut, die sich in den Untersuchungen des hiesigen Institutes der Kettenreaktionen bewährt hatten<sup>1)</sup>. Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Duranglas von zylindrischer Form mit planen Stirnflächen. Die Länge betrug 9 cm, der Durchmesser 4 cm und der Inhalt einschließlich der kapillaren Zuleitungen 158 cm<sup>3</sup>. Belichtet wurde mit Licht der Wellenlänge 436 m $\mu$ , die mit Hilfe der Schottfilter BG 12 und GG 3 aus dem Spektrum einer Quarzquecksilberlampe ausgesondert wurde. Die Druckmessungen erfolgten mit einem Nullinstrument dienenden Quarzspiralanometer, wobei die hohen Drucke an einem Bromnaphthalinmanometer abgelesen wurden.

### Die Gase.

Die Gase wurden in der bekannten Weise dargestellt und sorgfältig gereinigt: CO aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefel- und Sauerstoff elektrolytisch aus 30%iger Kalilauge an Nickel- und Elektroden. Chlor wurde einer Bombe entnommen und wie üblich gereinigt.

### Die Versuche.

Die Geschwindigkeitskonstanten aller Versuche wurden von Punkt zu Punkt nach der integrierten Form der Gleichung

$$d[CO_2]/dt = k_p[CO]^{1/2}$$

berechnet:

$$k_p = \frac{(a - 2x_1)^{1/2} - (a - 2x_2)^{1/2}}{t_2 - t_1} \quad (I)$$

wobei sind  $(a - 2x_1)$  und  $(a - 2x_2)$  die CO-Drucke zur Zeit  $t_1$  bzw.  $t_2$  und  $x_1$  und  $x_2$  die jeweiligen Druckabnahmen. Die Zeiten wurden in Minuten, die Drucke in Millimeter Bromnaphthalin angegeben.

Im folgenden bedeutet  $T$  die Versuchstemperatur in Grad Celsius,  $p_{\text{all}}$  den Gesamtdruck in Millimeter Quecksilber,  $Cl_2$ , CO und  $O_2$  die Drucke der betreffenden Gase in Millimeter Bromnaphthalin bei Versuchstemperatur und  $t$  die Zeit in Minuten.

Zunächst wurden Versuche bei einem Gesamtdruck von etwa 40 mm Hg ausgeführt.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 454.

Nr. 13.  $T=32^{\circ}\text{C}$ . $p_{\text{total}}=110.0\text{ mm Hg.}$  $\text{Cl}_2=178.2\text{ mm BrN;}$  $\text{CO}=269.5\text{ mm BrN;}$  $\text{O}_2=535.4\text{ mm BrN.}$ Nr. 14.  $T=32^{\circ}\text{C}$ . $p_{\text{total}}=108.4\text{ mm Hg.}$  $\text{Cl}_2=45.7\text{ mm BrN;}$  $\text{CO}=315.6\text{ mm BrN;}$  $\text{O}_2=612.2\text{ mm BrN.}$ 

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10$
0	983.1	—
2.0	972.7	3.15
4.0	961.9	3.50
6.0	952.0	3.35
8.0	942.8	3.30
10.0	933.5	3.45
12.0	924.8	3.40
15.0	912.5	3.47
18.0	901.8	3.30
21.0	892.4	3.20
24.0	883.6	3.30
28.0	874.0	3.08
33.0	863.8	3.22
39.0	855.8	(2.82)
$\infty$	845.8	—
$k_p \text{ Mittel} = 3.35 \cdot 10^{-1}$		

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10$
0	973.5	—
3	962.7	1.23
8	957.0	1.24
14	945.9	1.12
20	934.9	1.17
26	923.8	1.23
32	913.8	1.15
38	903.9	1.22
45	892.0	1.33
52	881.7	1.23
59	871.7	1.30
67	860.7	1.36
75	852.1	1.19
85	842.8	1.17
100	831.5	1.16
$\infty$	815.8	—
$k_p \text{ Mittel} = 1.22 \cdot 10^{-1}$		

Die gute Konstanz der Werte zeigt, daß bei 100 mm Hg Gesamtdruck noch keine Änderung der Kohlenoxydpotenz erfolgt. Aus den beiden Versuchen 13 und 14, die mit verschiedenen Chlordrucken durchgeführt wurden, läßt sich auch die Potenz berechnen, mit der das Chlor in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Sind  $[\text{Cl}_2]_1$  und  $[\text{Cl}_2]_2$  die Chlordrucke der beiden Versuche,  $k_{p_1}$  und  $k_{p_2}$  die entsprechenden nach (I) berechneten Geschwindigkeitskonstanten, so gilt, solange die Lichtabsorption proportional dem Chlordruck ist:

$$\frac{k_{p_1}}{k_{p_2}} = \left( \frac{[\text{Cl}_2]_1}{[\text{Cl}_2]_2} \right)^x,$$

wobei  $x$  die gesuchte Chlorpotenz ist. Aus Versuch 13 und 14 ergibt sich so:  $x=0.75$ .

Die nächsten Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von etwa 30 mm Hg ausgeführt.

Wie die Versuche zeigen, verläuft auch bei diesen Gesamtdrucken die Kohlensäurebildung noch nach dem „ $\frac{1}{2}$  CO-Gesetz“.

Aus den Versuchen 12 und 15 berechnet sich die Chlorpotenz zu  $x=1.04$ . Die Quantenausbeute der Kohlensäurebildung beträgt bei diesem Druck etwa 180 Moleküle/h $\nu$  (berechnet aus Versuch 12 für einen CO-Druck von 10 mm Hg, einen  $\text{Cl}_2$ -Druck von 3 mm Hg, einen



Nr. 12.  $T = 32^\circ \text{C}$ .

$p_{\text{total}} = 26.1 \text{ mm Hg.}$   
 $\text{Cl}_2 = 28.6 \text{ mm BrN;}$   
 $\text{CO} = 97.4 \text{ mm BrN;}$   
 $\text{O}_2 = 108.9 \text{ mm BrN.}$

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10^2$
0	234.9	—
21	229.0	2.95
46	222.5	2.92
76	215.4	2.93
110	207.9	3.08
166	199.9	(2.43)
$\infty$	186.7	—

 $k_p \text{ Mittel} = 2.97 \cdot 10^{-2}$ Nr. 15.  $T = 32^\circ \text{C}$ .

$p_{\text{total}} = 29.2 \text{ mm Hg.}$   
 $\text{Cl}_2 = 55.0 \text{ mm BrN;}$   
 $\text{CO} = 80.8 \text{ mm BrN;}$   
 $\text{O}_2 = 126.1 \text{ mm BrN.}$

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10^2$
0	261.9	—
12	255.7	6.00
27	248.6	6.00
45	241.4	5.94
70	233.6	5.56
105	226.7	(4.83)
$\infty$	221.1	—

 $k_p \text{ Mittel} = 5.87 \cdot 10^{-2}$ Nr. 16.  $T = 32^\circ \text{C}$ .

$p_{\text{total}} = 35.9 \text{ mm Hg.}$        $\text{CO} = 80.2 \text{ mm BrN;}$   
 $\text{Cl}_2 = 56.9 \text{ mm BrN;}$        $\text{O}_2 = 186.0 \text{ mm BrN.}$

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10^2$
0	323.1	—
12	317.2	5.75
27	310.6	5.54
45	303.9	5.44
70	295.9	5.52
105	288.3	(5.23)
$\infty$	283.1	—

 $k_p \text{ Mittel} = 5.56 \cdot 10^{-2}$ 

Druck von 12 mm Hg. einer absorbierten Lichtintensität von  $6 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu/\text{Minuten}$  und der Temperatur  $T = 32^\circ \text{C}$ ). Bezogen auf den Kohlenoxyddruck von  $1/2 \text{ Atm.}$  erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine Quantenausbeute von rund 1000 Molekülen/h $\nu$ . jedoch als sicher anzusehen ist, daß bei diesen kleinen Drucken bereits ein erheblicher Bruchteil der Kettenträger an der Wand des Reaktionsgefäßes inaktiviert wird, so ist eine Extrapolation auf hohen Druck und ein Vergleich mit der hierbei gefundenen Quantenausbeute nicht ohne weiteres möglich.

Es wurden nunmehr Versuche bei einem noch geringeren Gesamtdruck, nämlich bei etwa 10 mm Hg gemacht. Um einen genügend großen Umsatz in nicht zu langen Zeiten zu erhalten, wurde hierbei das Licht dem ungefilterten Licht der Quecksilberlampe belichtet.

Nr. 27.  $T = 31.7^\circ \text{C}$ . $p_{\text{total}} = 10.4 \text{ mm Hg}$ . $\text{Cl}_2 = 12.1 \text{ mm BrN}$ ; $\text{CO} = 36.5 \text{ mm BrN}$ ; $\text{O}_2 = 44.5 \text{ mm BrN}$ .Nr. 28.  $T = 31.7^\circ \text{C}$ . $p_{\text{total}} = 10.4 \text{ mm Hg}$ . $\text{Cl}_2 = 13.7 \text{ mm BrN}$ ; $\text{CO} = 36.2 \text{ mm BrN}$ ; $\text{O}_2 = 44.3 \text{ mm BrN}$ .

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10^2$
0	93.1	—
25	90.3	(1.92)
55	87.9	1.54
91	85.2	1.53
128	82.9	1.46
170	80.8	(1.36)
$\infty$	74.6	—
$k_p \text{ Mittel} = 1.51 \cdot 10^{-2}$		

$\Sigma \Delta t$	$p_{\text{total}}$	$k_p \cdot 10^2$
0	94.2	—
21	92.2	1.62
49	89.4	1.82
80	87.0	1.58
115	84.4	1.68
160	83.0	(0.80)
$\infty$	75.0	—
$k_p \text{ Mittel} = 1.67 \cdot 10^{-2}$		

Da die Lichtintensität eine andere ist, sind die Werte der Konstanten dieser drei Versuche nicht ohne weiteres mit denen der früheren zu vergleichen.

Die  $k_p$ -Werte der einzelnen Versuche stimmen jedoch miteinander überein. Sie zeigen innerhalb jedes einzelnen Versuches genügende Konstanz, so daß als sicher angesehen werden kann, daß auch bei diesen geringen Drucken, das „ $\sqrt{\text{CO}}$ -Gesetz“ noch gilt.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bis herab zu den niedrigsten Versuchsdrucken (10 mm Hg Gesamtdruck) die Kohlsäurebildung proportional der Wurzel aus dem Kohlenoxyddruck erfolgt, und daß keinerlei Anzeichen vorhanden sind, daß sich bei noch kleineren Drucken dieses Gesetz ändert.

Es kann als wahrscheinlich angesehen werden, daß unabhängig vom jeweiligen Kettenabbruch „ $\sqrt{\text{CO}}$ “ in der Geschwindigkeitsgleichung erhalten bleibt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

# Die photochemische Phosgenbildung<sup>1)</sup>. XI.

## Berechnung der Konstanten der Teilreaktionen

## unter Einbeziehung der thermischen Phosgenbildung und -zersetzung.

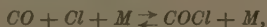
Von

Max Bodenstein, W. Brenschede und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 17. 4. 38.)

Die Konstanten von Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Teilreaktionen der photochemischen und thermischen Bildung von Phosgen und für die thermische Zersetzung desselben werden aus dem vorhandenen experimentellen Material berechnet. Es ergeben sich folgende Werte:

Gleichgewicht



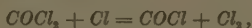
$$\log K_{COCl} = -\frac{5676}{4 \cdot 571 T} + 1 \cdot 770.$$

Reaktion (4)



$$\log k_4 = -\frac{2612}{4 \cdot 571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10 \cdot 101 - 3 \cdot 871.$$

Reaktion (4')



$$\log k'_4 = -\frac{23036}{4 \cdot 571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10 \cdot 110 - 0 \cdot 171.$$

Reaktion (5)



$$\log k_5 = -\frac{1940}{4 \cdot 571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10 \cdot 106 - 0 \cdot 976.$$

Die so berechneten Zahlen für die beobachteten Geschwindigkeiten der Gesamtvorgänge stimmen praktisch vollkommen mit den gemessenen überein. Die Annahmen, die diesen als Annahmen zugrunde gelegt wurden, finden damit die bestmögliche bündigste Bestätigung. Insbesondere wird die Annahme des eingestellten Gleichgewichts zwischen den Reaktionen (2) und (3), gegen die ROLLEFSON mehrere Einwände erhoben hat, als statthaft und brauchbar erwiesen.

<sup>1)</sup> Die früheren Abhandlungen: I.: M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. **130** (1927) 1. II.: H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. **129** (1927) 253. III.: M. BODENSTEIN und T. ONODA, Z. physik. Chem. **131** (1927) 153. IV.: M. BODENSTEIN, LENHER und WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 459. V.: G. SCHULTZE, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 368. VI.: H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 157. VII.: H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 169. VIII.: M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 81. IX.: M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 382. X.: W. FRANKE und J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 115. Hierzu noch als Abhandlung: M. BODENSTEIN und H. PLAUT, Z. physik. Chem. **110** (1924) 399.

Das bisher veröffentlichte experimentelle Material über die photochemische Bildung von Phosgen und seine thermische Bildung und Zersetzung reicht aus, um nicht nur die einzelnen den Gesamtvorgang zusammensetzenden Teilreaktionen anzugeben, sondern auch die absoluten Werte der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Das soll in dieser Abhandlung ausgeführt werden. Die unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Druck im Dunkeln und unter Belichtung ausgeführten Messungen haben ein System von Gesetzen ergeben, das den Gesamtvorgang, der unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sehr verschiedenartig verläuft, in allen Fällen quantitativ beschreibt. Die ihm zugrunde liegenden Annahmen über die Teilprozesse, über den Mechanismus des Gesamtvorganges tragen diesen verschiedenen Gesetzen vollkommen ungezwungen Rechnung und besitzen dadurch schon einen sehr hohen Grad von Zuverlässigkeit. Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung sollen ihn noch erheblich erhöhen.

## I. Das Beobachtungsmaterial und die Schemata zu seiner Deutung

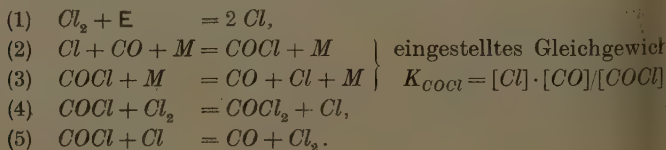
Zur Übersicht wollen wir zunächst kurz das Beobachtungsmaterial zusammenstellen und die Schemata, durch die wir die verschiedenen beobachteten Geschwindigkeitsgleichungen deuten. Diesen Schematen ist gemeinsam die Annahme, daß Bildung und Zerfall von Phosgen über das Radikal  $COCl$  führen, das mit seinen Komponenten  $Cl$  und  $CO$  im Gleichgewicht steht. Verschieden sind unter den verschiedenen Versuchsbedingungen lediglich die Art, wie die  $Cl$ -Atome entstehen — d. h. wie die Reaktionsketten eingeleitet werden — und wie sie verschwinden — d. h. wie die Ketten abgebrochen werden. Diese Verschiedenheit bedingt die verschiedenen beobachteten Geschwindigkeitsgesetze.

### 1. Die photochemische Phosgenbildung.

Bei Zimmertemperatur und Drucken oberhalb etwa 200 mm vollzieht sich die Phosgenbildung im Licht nach dem Gesetz:

$$(I) \quad d[COCl_2]/dt = (\kappa_1) I_{abs.}^{1/2} \cdot [Cl_2] \cdot [CO]^{1/2}.$$

Dieses Gesetz ergibt sich aus dem Schema:



ergibt sich dabei aus den Konstanten der Teilreaktionen zu:

$$(\kappa_1) = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}}. \quad (1)$$

Das in Gleichung (1) gegebene Gesetz gilt nur mit gewissen Einschränkungen: die  $(\kappa_1)$ -Werte sind im Anfang der Reaktion in manchen Fällen zu klein und fallen in allen Fällen gegen Ende der Reaktion ab. Der Grund für die erste Erscheinung soll in dieser Arbeit nicht erörtert werden. Die letztere ist darauf zurückzuführen, daß neben dem Kettenabbruch durch Reaktion (5) noch ein anderer möglich ist: die Chloratome gelangen an die Wand und werden hier absorbiert und durch Rekombination oder sonst irgendwie verbleibt.



Dieser Kettenabbruch wird neben dem nach (5) bemerkbar, wenn  $[\text{Cl}]$  klein wird, d. h. bei geringen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, oder bei höheren Temperaturen, wo das Gleichgewicht sich zu ungunsten von  $\text{COCl}$  verschoben hat.

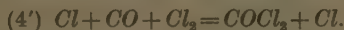
Das kommt bei den photochemischen Versuchen bei Zimmertemperatur darin zum Ausdruck, daß die nach (1) berechneten  $(\kappa_1)$  gegen Ende der Reaktion absinken, daß sie zu klein und nicht mehr gut konstant sind, wenn  $[\text{CO}]$  und  $[\text{Cl}_2]$  klein werden (etwa  $< 90 \text{ mm Hg}$ ), und ferner darin, daß bei höheren Temperaturen das Geschwindigkeitsgesetz 1 ersetzt wird durch ein völlig anderes zweites:

$$(II) \quad d[\text{COCl}_2]/dt = (\kappa_2) \cdot I_{\text{abs.}} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}],$$

das sich aus dem Reaktionsschema ergibt, wenn der Kettenabbruch 5 vollständig durch 5' ersetzt wird. Die Konstante  $(\kappa_2)$  ist dabei:

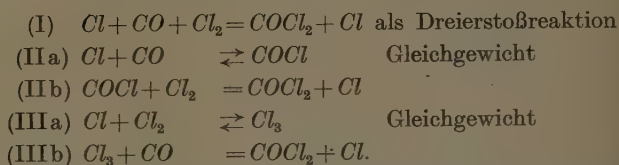
$$(\kappa_2) = \frac{k_4}{k_5' \cdot K_{COCl}}. \quad (2)$$

Zum Schema (I) der photochemischen Phosgenbildung ist noch eine Bemerkung zu machen. In der Abhandlung IV, in der das Schema zum letzten Male ausführlich erörtert wurde, ist für die  $\text{COCl}_2$  führende Umsetzung summarisch angegeben worden:



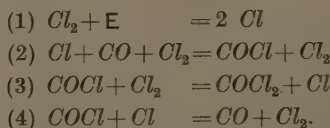
Es wurde dabei eine Entscheidung vermieden über die Frage, ob diese Umsetzung sich im einzelnen vollzieht. Als Möglichkeiten werden erörtert:





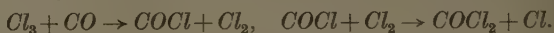
Die Dreierstoßreaktion (I) verlangt für das Cl eine ganz spezielle stabilisierende Wirkung auf das Stoßpaar  $\text{CO}-\text{Cl}_2$ , neben der die der anderen Molekülararten gleich Null ist, eine unmögliche Annahme. Zwischen (I) und (II) sicher zu entscheiden, erschien damals unmöglich, obschon eine Entscheidung für (II) durch die Tatsachen nahegelegt war, daß  $\text{COCl}$  als Zwischenstoff für den Kettenabbruch diente.

VON LENHER und ROLLEFSON<sup>1)</sup> ist kurz danach noch ein anderer Mechanismus vorgeschlagen worden, der eine Umgehung des  $\text{COCl}$ -Gleichgewichtes bezweckte. Dessen Einstellung wurde von den Autoren für unmöglich gehalten, weil die schnelle Folgereaktion (II)  $\text{COCl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$ , sie stören müßte. Der von ihnen angenommene Mechanismus war:



Hier wäre die spezifisch stabilisierende Wirkung des  $\text{Cl}_2$  auf den Stoßkomplex  $\text{CO}-\text{Cl}$  genau so unwahrscheinlich wie oben die Wirkung von Cl auf  $\text{CO}-\text{Cl}_2$ , worauf schon damals SCHUMACHER<sup>2)</sup> hinwies.

In einer späteren Arbeit<sup>3)</sup> verwarf ROLLEFSON nochmals die Möglichkeit eines  $\text{COCl}$ -Gleichgewichtes und zwar auf Grund neuer Versuche über die gleichzeitige Bildung von  $\text{COCl}_2$  und  $\text{HCl}$ . Er führte als neues Zwischenprodukt  $\text{Cl}_3$  ein, und zwar sowohl für die  $\text{HCl}$ -Kette:  $\text{Cl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H} + \text{Cl}_2$  als auch für die Phosgenreaktion:



Diese Versuche wurden wegen ihrer außerordentlich stark streuenden Resultate von uns mit einer verbesserten Meßtechnik und in einem wesentlich größeren Druckbereich wiederholt (Abhandlung VII).

<sup>1)</sup> S. LENHER und G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1000.

<sup>2)</sup> H.-J. SCHUMACHER, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 3132. <sup>3)</sup> G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 579.

ergaben eindeutig entgegengesetzt liegende Ergebnisse. Wenn man nicht weitere unwahrscheinliche Annahmen über die Koppelung der beiden Reaktionsketten machen will, sprechen sie gegen die Annahme von  $Cl_3$  an der Phosgenbildung. Da nun bei keiner der bisher untersuchten zahlreichen photochemischen Chlorierungen zwin- gende Gründe für die Teilnahme von  $Cl_3$  vorliegen<sup>1)</sup>, kann Reaktion (II) als diejenige gelten, die den gegebenen Tatsachen am ehesten gerecht wird. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten quanti- tativen Berechnungen der Schemata (I) und (II) werden diese An- nahme vollauf rechtfertigen.

## 2. Die thermische Bildung und Zersetzung von Phosgen.

Für die thermische Bildung und Zersetzung von Phosgen, die zwischen 350° und 450° C gut meßbar verlaufen, liefern die Beob- achtungen (Abhandlung th):

$$(III) \quad d[COCl_2]/dt = (\kappa_{th}) [Cl_2]^{3/2} \cdot [CO] - (\kappa'_{th}) [Cl_2]^{1/2} \cdot [COCl_2].$$

Die Reaktion führt zu einem normalen dem Massenwirkungsgesetz entsprechenden Gleichgewicht. Die Deutung dieses Geschwindigkeits- gesetzes benutzt in Anlehnung an das Schema der photochemischen Phosgenbildung die Teilvorgänge:

$$(1) \quad Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl \quad \text{Gleichgewicht: } K_{Cl_2} = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]},$$

$$(2, 3) \quad Cl + CO \rightleftharpoons COCl \quad \text{Gleichgewicht: } K_{COCl} = \frac{[Cl] \cdot [CO]}{[COCl]},$$

$$\text{Lösung: } (4) \quad COCl + Cl_2 = COCl_2,$$

$$\text{Fall: } (4') \quad COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2.$$

Für  $(\kappa_{th})$  und  $(\kappa'_{th})$  berechnet man aus dem Schema:

$$(\kappa_{th}) = \frac{k_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}} \quad (3)$$

$$(\kappa'_{th}) = k'_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}. \quad (3')$$

Durch Belichten dieses Systems werden Bildung und Zerfall beschleunigt — d. h. die Konzentration der  $Cl$ -Atome über die Gleich- gewichtskonzentration vermehrt — ohne daß sich das  $COCl$ -Gleich- gewicht merklich verschiebt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. **40** (1936) 613. Auch die jüngst von H. J. SCHUMACHER und Mitarbeitern (J. chem. Soc. London **1937**, 1878) unter der Annahme von  $Cl_3$  gedeuteten Beobachtungen am Chlorknallgas sind in Wahrheit gänzlich anders zu verstehen, worüber der eine von uns (BODENSTEIN) bei anderer Gelegen- heit demnächst berichten wird. <sup>2)</sup> Ein ganz geringer Rückgang des Gleich- gewichtsdrukkes beim Belichten wurde beobachtet und als geringe Verschiebung

## II. Die gemessenen Zahlenwerte.

Von dem großen experimentellen Material über die photochemische und thermische Phosgenbildung wollen wir zunächst nur einen bescheidenen Teil zur Berechnung der Konstanten der Tlreaktionen verwenden.

Wir wollen dabei die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten darstellen durch Gleichungen der Form

$$\log k = -\frac{q}{4.571 T} + \log z_1 + \frac{1}{2} \log T - \log f,$$

wobei  $q$  die dem Temperaturkoeffizienten entsprechende Aktivierungswärme,  $z_1$  die für  $T=1^\circ$  abs. berechnete Stoßzahl und  $f$  den „statischen Faktor“ darstellen. In diesen Gleichungen sind also jeweils  $q$  und  $f$  wählbar. Als Einheiten dienen Mol/Liter und Sekunden.

Wir brauchen ferner die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $CO + Cl + M = COCl + M$ . Über diese sind unabhängige Daten nicht verfügbar. Wir stellen sie dar durch

$$\log K_{COCl} = -\frac{U}{4.571 T} + \text{const},$$

wobei  $U$  und const wählbar sind. Allerdings ist diese Wahl nicht frei. Es ist ja  $\log K_{COCl} = \log k_3 - \log k_2$ . Von diesen muß  $\log k_3$  die Bedingung erfüllen, daß es um so viel größer als  $\log k_4$  ist, als das  $COCl$ -Gleichgewicht durch die Reaktion (4),  $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$ , nicht gestört wird — bzw. nicht stärker gestört wird, als daß eine Berechnung von  $(z_1)$  unter der Annahme dieses Gleichgewichtes möglich ist —, und  $\log k_2$  muß innerhalb der Größen liegen, die für eine Reaktion  $CO + Cl + M = COCl + M$  möglich sind.

Die ferner benötigte Konstante des Gleichgewichtes  $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$  ist sehr genau bekannt. Wir benutzen die Gleichung von GIAUQUE und OVERSTREET<sup>1)</sup>:

$$\log K_{Cl_2} = -\frac{57156}{4.571 T} + 3.820.$$

des Gleichgewichtes aufgefaßt (Abhandlung III, S. 169ff.). Eine solche hat in unserem Schema keinen Platz, aber die Beobachtungen sind auch leicht verständlich, wenn man annimmt, daß durch die angewandte kräftige Bestrahlung ein Thermolement über die Temperatur des Reaktionsgefäßes erhitzt und nun nicht seinen Angaben die Temperatur zurückreguliert wurde. Das würde bei der dubiosen plausiblen Annahme eines Temperaturfehlers von  $3^\circ$  die „Gleichgewichtsverschiebung“ als scheinbare verständlich machen.

<sup>1)</sup> GIAUQUE und OVERSTREET in LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd. III. 265.

## 1. Die photochemische Phosgenbildung bei Zimmertemperatur.

Für die photochemische Reaktion können wir die gemessenen ( $\kappa_1$ ) ohne weiteres verwenden, da sie durchweg mit unbekannter, der Konzentration von  $Cl_2$  proportional gesetzter Lichtintensität geführt sind. Aber es ist die Quantenausbeute gemessen worden von SCHUMACHER (Abhandlung II) und von SCHUMACHER und GLISSMANN (in unveröffentlichten Versuchen). Die erste, durch Vergleich der chlorsensibilisierten Ozonzersetzung ausgeführte und daher als unsichere Bestimmung wird zufällig sehr genau bestätigt durch die zweite, die mit sorgfältiger Messung des absorbierten Lichtes in einer Reihe von gut miteinander übereinstimmenden Versuchen vorgenommen wurde.

Im Sinne des Schemas (I) (S. 122) ist die Quantenausbeute:

$$\gamma = \frac{d[COCl_2]/dt}{I_{\text{abs.}}} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2} \cdot I_{\text{abs.}}^{1/2}} \cdot [Cl_2] \cdot [CO]^{1/2},$$

daraus folgt:

$$\frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}} = \frac{(d[COCl_2]/dt)^{1/2} \cdot \gamma^{1/2}}{[Cl_2] \cdot [CO]^{1/2}}.$$

Es ist also der absolute und vergleichbare Wert für ( $\kappa_1$ ).

SCHUMACHER fand für eine Geschwindigkeit der Phosgenbildung 110 mm/Min. bei 288° abs. und  $[Cl_2] = [CO] = \frac{1}{2}$  Atm.<sup>1)</sup>  $\gamma = 2870$  Molen/E. Eine Umrechnung auf Mole/l und Sekunde ergibt:

$$d[COCl_2]/dt = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ Mole/l} \cdot \text{sec}$$

$$[Cl_2] \cdot [CO]^{1/2} = 3.09 \cdot 10^{-3} \text{ (Mole/l)}^{3/2}$$

daraus folgt:  $\log k_4/k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2} = 2.24$ .

GLISSMANN beobachtete für die gleichen Konzentrationen von  $Cl_2$  und  $CO$  und eine Geschwindigkeit der Phosgenbildung von 7 mm Min., also  $d[COCl_2]/dt = 6.83 \cdot 10^{-5}$  Mole/l·sec ein  $\gamma$  von 5 Molen/E, woraus sich ergibt:

$$\log k_4/k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2} = 2.28.$$

Wir wollen das Mittel 2.26 nehmen, aber dieses aus einem später zu besprechenden Grunde um 0.08, d. h. seinen Numerus um 20 % erhöhen, so daß der endgültige Wert für 288° 2.34 ist.

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, daß die Messungen bei geringeren Konzentrationen gemacht wurden, hier wie bei GLISSMANN, und auf die genannten umgerechnet sind.

Die Veränderlichkeit von  $(\kappa_1)$  mit der Temperatur kann dann ohne weiteres den Messungen entnommen werden, die SÜSSENGUTH<sup>1)</sup> in großer Fülle und mit hervorragender Sorgfalt ausgeführt hat.

Für die zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten vorgenommenen Messungen — mit den Anfangskonzentrationen  $C_0 = 300$  mm und  $CO = 240$  mm — gibt er folgende Zusammenstellung:

Tabelle 1.  $(\kappa_C)$  der Tabellen:

$CO$	47	48	49	50	51	52	53	54	55
Mole $\cdot$ l $^{-1} \cdot 10^5$	$T = 283^\circ$		$293^\circ$			$303^\circ$		$313^\circ$	
1240	4.6	4.6	4.6	4.7	4.5	4.5	4.5	4.2	4.1
1130	4.8	4.7	4.8	4.8	4.6	4.5	4.5	4.3	4.1
1020	4.8	4.7	4.8	4.7	4.7	4.6	4.6	4.3	4.1
915	4.9	4.9	4.8	4.8	4.7	4.6	4.6	4.4	4.1
807	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8	4.6	4.7	4.3	4.1
700	5.1	5.0	5.0	5.0	4.8	4.6	4.6	4.4	4.1
592	5.3	5.3	4.9	5.2	4.9	4.7	4.5	4.3	4.1
484	5.3	5.1	5.0	5.0	4.8	4.7	4.7	4.4	4.1
404	5.2	5.2	5.0	5.0	5.0	4.6	4.6	4.2	4.1
325	5.2	5.3	4.9	5.1	5.1	4.5	4.6	4.1	4.1
269	5.3	5.2	4.9	5.1	4.7	4.4	4.5	4.0	4.1
215	5.1	5.1	4.7	4.7	4.6	4.4	4.4	3.9	3.9
161	5.2	5.2	4.5	5.0	4.6	4.2	4.1	3.7	3.7
108	5.0	5.0	4.5	4.6	4.4	4.1	4.0	3.6	3.7
54	4.6	4.5	3.0	4.2	3.8	3.6	3.4	2.6	2.7

Die Zeiteinheit ist hier die Minute. Die Messungen bei  $293^\circ$  und  $303^\circ$  haben für die vorliegende Abhandlung kein Interesse; es soll auf sie bei einer späteren zurückgegriffen werden.

Die Tabelle zeigt die beschränkte Konstanz der  $(\kappa_1)$ -Werte, von der oben die Rede war. Verwenden wir zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten die zwischen den Strichen eingeschlossenen konstanten Werte für  $T = 283$  und  $313^\circ$ , so erhalten wir  $\log (\kappa_C)(313^\circ) - \log (\kappa_C)(283^\circ) = \log 4.32 - \log 5.21 = -0.08$ . Diese  $(\kappa_C)$  sind

$$(\kappa_C) = \frac{k_4 \cdot \alpha^{1/2}}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}},$$

wenn  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient für eine gegebene Konzentration von  $Cl_2$  ist. Wir dürfen annehmen, daß dies  $\alpha$  und noch mehr

<sup>1)</sup> SÜSSENGUTH, Diss., Hannover 1925 (zum Teil mitgeteilt in Abhandlung 1).



dem bescheidenen Temperaturintervall von  $T$  unabhängig ist, und wir stellen damit für die Abnahme von  $\log(k_4/k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2})$  zwischen  $283^\circ$  und  $313^\circ$  den Wert 0'08.

## 2. Die thermische Phosgenbildung.

Ihre Geschwindigkeit ließ sich (Abhandlung th) darstellen durch die Gleichung (für Sekunden als Zeiteinheit; in Abhandlung th sind Minuten benutzt):

$$\log(\kappa_{th}) = -\frac{5741}{T} + 8'023.$$

Die Gleichung liefert für die tiefste Versuchstemperatur  $622^\circ$  abs.,  $\log(\kappa_{th}) = -1'21$ , für die höchste  $724^\circ$  abs.,  $\log(\kappa_{th}) = +0'10$ . Nach unserem Schema (III) muß  $(\kappa_{th}) = k_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2} / K_{COCl}$  sein. Die Zerfallskonstante ist nur bei der höchsten Temperatur gemessen worden,  $\log(\kappa'_{th})$  — umgerechnet für Sekunden —  $= -2'90$ . Hier muß gelten:

$$(\kappa'_{th}) = k'_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}.$$

## III. Die Berechnung der Konstanten.

Die vorgenannten Beobachtungen genügen — mit den gemessenen Nebenbedingungen wegen  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k'_4$  —, um alle Unbekannten der Konstantengleichungen festzulegen. Wir haben das durch Probieren getan und dabei folgende Gleichungen erhalten:

$$\log K_{COCl} = -\frac{5676}{4'571 T} + 1'770,$$

$$\log k_4 = -\frac{2612}{4'571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10'101 - 3'871.$$

$$\log k_5 = -\frac{1940}{4'571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10'106 - 1'056.$$

Daraus ergeben sich die gemessenen Größen wie folgt:

### Photochemische Phosgenbildung.

Ausbeute $\log(\kappa_1)$ bei $288^\circ$		Temperaturkoeffizient $283^\circ$ $313^\circ$	
$\log k_4$	+ 5'475	+ 5'437	+ 5'654
$-\frac{1}{2} \log k_5$	- 4'403	- 4'388	- 4'471
$-\frac{1}{2} \log K_{COCl}$	+ 1'271	+ 1'309	+ 1'099
	2'343	2'358 - 2'282 =	0'076
gefunden	2'34		0'08

## Thermische Phosgenbildung.

$T =$	621°7'	644°9'	667°8'	687°2'	724°5'
$\log k_4$	6·708	6·749	6·786	6·817	6·871
$+ \frac{1}{2} \log K_{Cl_2}$	-8·147	-7·776	-7·451	-7·189	-6·723
$-\log K_{COCl}$	+0·227	+0·156	+0·088	+0·037	-0·056
$\log (z_{th})$	-1·213	-0·871	-0·577	-0·335	+0·092
gef. I	-1·21	-0·88	-0·57	-0·33	+0·10
gef. II	-1·20	-0·89	-0·60	-0·33	+0·11

Unter gef. I stehen die nach der damals benutzten Gleichung berechneten Werte, unter gef. II die unmittelbar beobachteten.

Die Übereinstimmung der obigen Zahlen ist praktisch vollkommen, sowohl bei Ausbeute und Temperaturkoeffizient, wie bei der thermischen Phosgenbildung, wo die jetzt berechneten Größen von den gefundenen auch nicht mehr abweichen als die seiner Zeit mit der nur zur Wiedergabe dieser Messungen aufgestellten Gleichung berechneten.

## IV. Prüfung der Nebenbedingungen.

## 1. Thermische Zersetzung von Phosgen.

Die berechneten Werte müssen, wie erwähnt, noch einige weitere Bedingungen erfüllen. Die eine betrifft den Zusammenhang des  $k'_4$  der thermischen Zersetzung und dem entsprechenden  $k'_4$  der Reaktion (4'),  $COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2$ . Es ist  $k'_4 = (z'_{th}) \cdot K^{1/2}_{Cl_2}$ .  $\log (z'_{th})$  ist bei der höchsten Temperatur 724°2' gemessen zu  $1·43 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$ , woraus folgt:  $\log (z'_{th}) = -2·30$  ( $\text{Mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ). Dieser Wert  $+ \frac{1}{2} \log K_{Cl_2}$  gibt  $\log k'_4 = 4·42$ .

Das ist also der aus den Messungen nach unserem Schema abgeleitete Wert für  $\log k'_4$ , sozusagen der gefundene. Sein Zusammenhang mit unseren Konstantenwerten ergibt sich folgendermaßen. Die Reaktion (4') ist endotherm. Ihre Wärmetönung finden wir:

I  $COCl_2 = CO + Cl_2 - 26100 \text{ cal}$  (aus  $d \ln K / dT$ , Abhandlung 1)

II  $CO + Cl = COCl + 5676 \text{ cal}$  (aus unserem  $\log K_{COCl}$ )

I + II  $COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2 - 20424 \text{ cal}$ . Hierzu die  $q$  der entgegengesetzten Reaktion: 2612 cal

ergibt  $q$  für 4' = 23036 cal.

Die Stoßzahl bei 1° für  $COCl_2 + Cl$  ist 10·110; so folgt:

$$\log k'_4 = -\frac{23036}{4571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10·110 - 0·171,$$

obei der an letzter Stelle stehende  $\log$  des sterischen Faktors daraus begleitet ist, daß für  $T = 724.2^\circ$   $\log k'_4 = 4.42$  werden soll.

Das ist zwar ein sehr großer Wert für den  $\log$  des sterischen Faktors, aber doch ein durchaus möglicher, und da im übrigen nur anderweit festgelegte Werte in der Gleichung vorkommen, so ist auch diese Übereinstimmung ein Beweis für die Brauchbarkeit unseres Systems der Konstantenwerte.

Für die anderen Temperaturen ist ( $\kappa'_{th}$ ) nicht gemessen. Es läßt sich aber leicht berechnen aus dem ( $\kappa_{th}$ ) der Bildungsreaktion und der Gleichgewichtskonstante. Und dies ( $\kappa'_{th}$ ) gibt mit  $K_{Cl_2}^{1/2}$  multipliziert dann wieder Werte für  $k'_4$  — wieder „gefundene“ Werte —, die mit den nach der obigen Gleichung berechneten übereinstimmen müssen. Das ist in der Tat der Fall:

$T =$	$621.7^\circ$	$644.9^\circ$	$667.8^\circ$	$687.2^\circ$	$724.2^\circ$
$\log (\kappa'_{th})$	$-4.92$	$-4.26$	$-3.66$	$-3.17$	$-2.30$
$-1/2 \log K_{Cl_2}$	$+8.15$	$+7.79$	$+4.46$	$+7.19$	$+6.72$
$\log k'_4$ gef.	$3.23$	$3.53$	$3.80$	$4.02$	$4.42$
$\log k'_4$ ber.	$3.230$	$3.531$	$3.803$	$4.026$	$4.413$

Auch hier ist die Übereinstimmung glänzend.

## 2. Die Einstellung des $COCl$ -Gleichgewichtes bei Zimmertemperatur.

Unsere Schemata basieren auf der Annahme, daß das  $COCl$ -Gleichgewicht der Reaktionen (2) und (3) ständig eingestellt ist; d. h. daß die Geschwindigkeit der Reaktion (4):  $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$  vernachlässigt werden kann neben (3):  $COCl + M = CO + Cl + M$ , oder daß  $k_3[M] \gg k_4[Cl_2]$  ist. Ob das bei der Größe unseres  $k_4$  möglich ist, zeigt folgende Rechnung.  $\log k_4$  ist bei  $283^\circ$ , der tiefsten Temperatur der Versuche,  $= 5.48$ . Für die Reaktion (3) ist als kleinste Aktivierungswärme die Bildungswärme des  $COCl$ -Radikals möglich, und wenn wir weiter bei der Energieübertragung seitens der Molekeln zunächst volle Stoßausbeute annehmen, so wird der maximal mögliche Wert von  $k_3$ :

$$\log k_3 = -\frac{5676}{4.571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10.131.$$

Das liefert für die tiefste Versuchstemperatur  $283^\circ$   $\log k_3 = 6.97$  gegenüber  $\log k_4 = 5.48$ . Dadurch wird, da  $[Cl_2]$  ja kaum jemals höher als  $1/2[M]$ ,  $k_3[M]/k_4[Cl_2] \cong 60$ . Das  $COCl$ -Gleichgewicht kann so sehr wohl vollkommen eingestellt sein, und es kann auch

praktisch vollkommen eingestellt sein, wenn die Energieübertragung seitens der Molekeln  $M$  nur bei einem solchen Bruchteil der Stöße erfolgt, wie das in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist,  $\log_3$  somit auf etwa 6.3 oder dergleichen absinken würde.

Mit steigender Temperatur wächst  $k_3$  viel schneller als  $k_4$ , Bedenken wegen des eingestellten Gleichgewichtes werden also hier noch weniger begründet.

Der Maximalwert von  $\log k_3$ , 6.97, liefert über  $k_2 = k_3/K_{COCl}$  für die Konstante der Reaktion (2),  $CO + Cl + M = COCl + M$ , den Wert 9.59. Da hier der Anteil der Zweierstöße, die Dreierstöße sind, (für Mole/l)  $10^{-1.60}$  ist, so müssen mindestens  $10^{11.19}$  Zweierstöße stattfinden. Das ist durchaus möglich, die Stoßzahl für  $283^\circ$  berechnet sich zu  $10^{11.38}$ . Ist  $k_3$  kleiner als sein Maximalwert, so sinkt natürlich  $k_2$  entsprechend, es wird Raum für eine bescheidene Aktivierungswärme oder für eine unvollkommene Energieübertragung bei den Dreierstößen — also auch hier ist alles in Ordnung.

Wie groß das Verhältnis  $k_3:k_4$  wirklich ist, das läßt sich aus den vorhandenen Daten nicht ableiten. Wohl aber ist das möglich aus neuen Messungen, über die der eine von uns (BRENSCHEDE) in aller Kürze berichtet wird, bei denen einerseits die Geschwindigkeiten der Reaktionen

(4)  $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$  und (4)  $COCl + O_2 + M = CO_2Cl + M$  und andererseits

(4)  $COCl + O_2 + M = CO_2Cl + M$  und (3)  $COCl + M = CO + Cl + M$  miteinander verglichen wurden. Aus diesen Messungen ergibt sich, daß  $k_3:k_4$  bei  $288^\circ$  nur wenig größer als 2 ist. Da aber  $[M]$  fast stets wesentlich größer als  $[Cl_2]$  ist, so bleibt  $k_3[M]$  immer noch ein Vielfaches von  $k_4[Cl_2]$ , und das  $COCl$ -Gleichgewicht bleibt bis mindestens 80% eingestellt. Das genügt, um — außer in ganz besonders ungünstigen Fällen — die Konstante ( $\kappa_1$ ) ungeändert zu lassen, zumal ja Fehler von  $[COCl]$  sich einmal in der Reaktion (4)  $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$  im einen, das andere Mal in (5)  $COCl + Cl = CO + Cl_2$  im anderen Sinne geltend machen.

Die Annahme des eingestellten  $COCl$ -Gleichgewichtes besteht also praktisch zu Recht, und es ist durchaus unnötig, sie durch eine andere zu ersetzen, wie das ROLLEFSON (siehe S. 124) mehrfach postuliert hat. Allerdings ist das erst möglich geworden durch die Festlegung der bescheidenen Wärmetönung von 5676 cal für die

reaktion  $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{COCl}$ ; die früher angegebene Zahl von etwa 0 kcal<sup>1)</sup> würde eine Einstellung des Gleichgewichtes nicht erlaubt haben, und dieser gegenüber war ROLLEFSONS Einwand berechtigt.

Berechtigt ist auch seine Bemerkung<sup>2)</sup>, daß wir ihm in Abhandlung VIII zu Unrecht die Aussage zugeschrieben hätten, er habe in seinen Schematen  $\text{COCl}$  durch  $\text{Cl}_3$  ersetzt. Das ist in der Tat — wie wir das oben S. 124 referiert haben — nicht für die gesamte Reaktionsfolge geschehen, sondern nur für den die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgang, und, indem wir dies letztere auf den Gesamtprozeß ausdehnten, ist unsere Aussage formell inkorrekt geworden.

Die vorstehende zahlenmäßige Analyse des Reaktionsschemas der photochemischen und thermischen Phosgenbildung und der thermischen Phosgenzersetzung beschreibt also in höchst befriedigender und, wie wir glauben, abschließender Weise die wesentlichen Züge dieser Umsetzungen. Es bleiben dabei noch drei Fragen bei Seite, erstens, daß die Konstanten ( $\alpha_1$ ) der photochemischen Reaktion bei Zimmertemperatur sehr häufig im Anfang der Umsetzung zu klein sind, zweitens daß dasselbe stets gilt für das Ende der Umsetzung, ebenso wie allgemein bei kleinen Konzentrationen der reagierenden Stoffe, und drittens die Behandlung des Gebietes der photochemischen Reaktion bei höheren Temperaturen.

Daß für die beiden letztgenannten Fragen die Reaktion (5'),  $\text{Cl} \rightarrow \text{Wand} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{Wand}$ , eine maßgebende Rolle spielt, wurde oben dargelegt. Es ist möglich für den Beitrag, den sie zum Kettenabbruch bei Zimmertemperatur liefert, ganz bestimmte quantitative Angaben zu machen, und es ist auch möglich, für die höheren Temperaturen, wo praktisch nur dieser Kettenabbruch maßgebend ist, den Wert von  $k'_5$  zu berechnen, da glücklicherweise auch hier Bestimmungen der Quantenausbeute — noch nicht veröffentlichte — ausgeführt worden sind.

Diese Rechnungen sollen indessen erst in einer späteren Mitteilung gegeben werden. Nur muß hier schon von ihnen gesagt werden, daß neben dem Kettenabbruch (5),  $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$ , auch im Gebiet der konstanten Werte von ( $\alpha_1$ ) statthabende (5'),  $\text{Cl} \rightarrow \text{Wand} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{Wand}$ , der Grund ist, warum die gemessene Größe  $k'_5 \cdot K'_{\text{COCl}}$  zum Vergleich mit der berechneten um 20% erhöht

<sup>1)</sup> M. BODENSTEIN und P. W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 435.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. (B) 27 (1937) 472.



wurde (S. 127). Ein Bruchteil von etwa 16% der gesamten absorbierten Energie deckt hier den Kettenabbruch nach (5'). Es wird dadurch also sowohl  $d[COCl_2]/dt$  wie die Quantenausbeute  $\gamma$  um 16% erniedrigt, und deshalb die Größe  $k_4/k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}$ , die durch das Produkt  $(d[COCl_2]/dt)^{1/2} \cdot \gamma^{1/2}$  bestimmt wird, ebenfalls um etwa 16% 20% sind deswegen dem erniedrigten Werte zugeschlagen worden.

Für die erstgenannte Abweichung, die zu kleinen Werten von  $\alpha_1$  im Anfang der Umsetzung, liegt es nahe, die nicht ganz vollständige Einstellung des  $COCl$ -Gleichgewichtes bei großem  $[Cl_2]$  verantwortlich zu machen, wenn dies auch bei der Unregelmäßigkeit dieser Abweichung zweifelhaft ist. Auch das läßt sich, nachdem jetzt alle maßgebenden Geschwindigkeitskonstanten bekannt sind, rechnerisch genau prüfen. Aber auch dies soll der genannten späteren Mitteilung vorbehalten bleiben, damit vorher die Ermittlung des Wertes von  $k_3:k_4$  vorgelegt werden kann.

So kann das Ergebnis der vorliegenden Abhandlung dahin zusammengefaßt werden, daß die Messungen der Phosgenbildung und -zersetzung mit den errechneten Konstanten der Teilvorgänge auf Grund unserer über das  $COCl$ -Gleichgewicht führenden Schemata in allen wesentlichen Teilen exakt wiedergegeben werden können, und es kann mit Sicherheit in Aussicht gestellt werden, daß die Abweichungen untergeordneter Art, die dabei verblieben sind, ebenfalls im Rahmen unserer Schemata demnächst eine klare Berechnung finden werden.

## Studien zum RAMAN-Effekt.

### Mitteilung LXXXV. Borsäure und Derivate.

Von

L. Kahovec.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 38.)

Es werden die RAMAN-Spektren der Borsäure  $B(OH)_3$  und ihrer Ester  $B(OR)_3$  mit  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7(n), C_3H_7(i), C_4H_9(n), C_5H_{11}(i)$ , sowie von ortho-ameisen- und Methyl  $HC(OCH_3)_3$  mitgeteilt. Von den für den Methyl- und Äthylester gegebenen Angaben von JOGLEKAR und THATTE bzw. MILONE bzw. ANANTHAN erweisen sich nur die des letztgenannten Autors als richtig. Für die Hydroxylgruppe  $OH$  in der kristallisierten Borsäure wird die Federkraft  $5.5 \cdot 10^5$  dyn/cm und daraus die Atomdistanz zu  $r = 1.03 \text{ \AA}$  berechnet. Die Symmetrie des  $B(OH)_3$ -Moleküls ist sehr wahrscheinlich  $C_{3h}$ . Die trigonale Symmetrie scheint noch im flüssigen Methyl- und Äthylester erhalten zu sein und erst vom Äthylester an zu gehen.

### I. Einleitung.

Im Februar 1936 veröffentlichten JOGLEKAR und THATTE<sup>1)</sup> die RAMAN-Spektren einiger Borsäureester  $[B(OR)_3 \text{ mit } R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7(n), C_3H_7(i), C_4H_9(n), C_5H_{11}(i), C_6H_{13}(n), n-C_5H_{11}, i-C_5H_{11}, C_6H_5)]$ ; wenig später erschienen Beobachtungen am Methyl- und Äthylester der Borsäure von MILONE<sup>2)</sup> sowie ANANTHAKRISHNAN<sup>3)</sup>, die weder untereinander, noch mit denen von JOGLEKAR und THATTE übereinstimmten. Unter diesen Umständen waren neue Messungen zur Klärung der verwirrten Lage notwendig. Diese bestätigten zunächst bezüglich des Methyl- und Äthylesters die Richtigkeit der Angaben ANANTHAKRISHNANS und wurden wegen der offensichtlichen Unverlässlichkeit der von JOGLEKAR und THATTE mitgeteilten Zahlen auch auf andere Ester ausgedehnt. Im Zusammenhang sind die für den Methyl-, Äthyl-, *n*- und *i*-Propyl-, *n*-Butyl-, *i*-Amylester erhaltenen RAMAN-Spektren zusammengestellt. Sie zeigen zum Unterschied von den bisherigen Beobachtungen, durchweg gute Aufnahmen mit und ohne Filterung des erregenden Hg-Lichtes. — Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Beobachtungen ANANTHAKRISHNANS an Borsäure  $B(OH)_3$  wiederholt, um seine dies-

<sup>1)</sup> M. S. JOGLEKAR und V. N. THATTE, Z. Physik 98 (1936) 692. <sup>2)</sup> M. MILONE, Riv. di Fis. e Sci. Torino 71 (1936) 14. <sup>3)</sup> R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 36) 74.

bezüglichen wichtigen Ergebnisse durch eine unabhängige Neuuntersuchung sicher zu stellen. — Endlich wird im Anhang das für vergleichszwecke benötigte Spektrum des ortho-ameisensauren Methyl-esters  $HC(OCH_3)_3$  mitgeteilt.

## II. Vergleich der von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Ergebnisse

1. Borsäure. Das mit zwei verschiedenen Kristallpulvermethoden (vgl. Anhang) ermittelte Spektrum steht hinsichtlich der gesuchten Linien in guter Übereinstimmung mit ANANTHAKRISHNAN<sup>1)</sup> Angewandte

ANANTHAKRISHNAN:  $\Delta\nu = 880$  (5) 3172 (3d) 3256 (2d),

KAHOVEC:  $\Delta\nu = 883$  (5) 3170 (3b) 3248 (2b),

2. Borsäure-trimethylester. In Tabelle 1 sind die bisher veröffentlichten RAMAN-Spektren zusammengestellt; von ANANTHAKRISHNAN wurden auch Polarisationsmessungen durchgeführt, welche liefert seine Methode (subjektive Schätzung der Schwärzungsverhältnisse im  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektrum) nur qualitative Hinweise (p = polarisiert, dp = depolarisiert), die nur für gut polarisierte Linien als gesichert angesehen werden dürfen.

Während die Frequenzwerte und Intensitätsschätzungen der dritten und vierten Spalte der Tabelle 1 im wesentlichen übereinstimmen

Tabelle 1. Beobachtungen an Borsäure-Trimethylester.

JOGLEKAR-THATTE	MILONE	ANANTHAKRISHNAN	KAHOVEC
—	—	197 (6b) dp	197 (3)
—	259 (2)*	320 (5) p	315 (3)
488 (0)*	475 (4)*	526 (2) dp	519 (2)
710 (4)	585 (1)*	728 (12) p	726 (7)
860 (0)*	941 (1)*	—	—
—	991 (1)*	—	—
1028 (2)	1024 (2)	1030 (5) dp	1029 (5)
1112 (1)	1215 (2)*	1117 (1) p	1112 (1)
—	1324 (3)*	1174 (1) dp	1176 (1/2)
—	1421 (3)*	—	1365 (1)
1459 (3)	1445 (5)	1460 (6b) dp	1463 (4b)
1563 (0)*	1492 (3)*	—	—
1753 (1)*	—	—	—
1959 (0)*	—	—	—
2058 (1)*	—	2624 (0) ?	—
—	2834 (1)	2838 (2) p	2833 (5)
—	—	2870 (10) p	2865 (7)
2898 (1)	—	2910 (4) p	2904 (2)
2940 (1)	2940 (6)	2940 (10) p	2938 (10)
—	—	2975 (6) p	2970 (6b)
3020 (1)*	2989 (3)	2988 (5b) dp	—

<sup>1)</sup> R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. 5 (1937) 200.

immen. sind die mit \* versehenen Daten von JOGLEKAR und THATTE nerseits. MILONE andererseits nicht mit ihnen in Einklang zu bringen. ie indischen Autoren geben das Streuspektrum selbst an; daher kann an — wie es schon von ANANTHAKRISHNAN durchgeführt wurde — n Unstimmigkeiten nachgehen und feststellen, daß ihre Ursachen ils in fehlerhafter Zuordnung, teils im Verwechseln mit Quecksilber- uen, teils in Ungenauigkeiten der Messung zu suchen sind. MILONE öffentlicht nur das abgeleitete RAMAN-Spektrum, so daß eine Kon- olle im einzelnen nicht möglich ist; doch ist von anderen Beobach- ungen her seine Verläßlichkeit in meßtechnischer Hinsicht erwiesen. ngesichts des so starken Abweichens seiner Ergebnisse ist man daher r Annahme gezwungen, er habe gar nicht am Trimethylester ge- essen: dafür spricht auch der Umstand, daß er für die von ihm ektroskopierte (selbst hergestellte) Substanz einen um  $13^\circ$  zu hohen ochpunkt ( $68^\circ$  bei Normaldruck, statt  $54^\circ$  bis  $55^\circ$ ) angibt.

3. Borsäure-triäthylester. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Triäthylester. Zwar ist das im Anhang gegebene Spektrum leider

Tabelle 2. Beobachtungen an Borsäure-triäthylester.

JOGLEKAR-THATTE	MILONE	ANANTHAKRISHNAN	KAHOVEC
240 (1)	—	241 (1b)	168 (0)*
273 (1)*	266 (1)*	295 (3)	290 ( $\frac{1}{2}$ )
323 (1)	—	350 (1b)	338 (0)
495 (1)*	471 (1)*	413 (0)	424 (0)
557 (2)*	566 (1)*	531 (0)	—
615 (0)*	—	—	—
727 (2)	728 (1)	722 (6b)	724 (2b)
855 (0)*	792 (0)*	809 (1)	805 ( $\frac{1}{2}$ )
890 (2)	878 ( $\frac{1}{2}$ )*	892 (5)	889 (1)
941 (0)	958 (1)	947 (4b)	944 (1)
—	994 (1)*	—	—
1055 (2)	1037 (2)*	1050 (6)	1051 (2)
1113 (1)*	1088 (3)	1092 (5b)	1093 (3)
1160 (3)*	—	—	—
1210 (0)*	1230 (2)*	—	—
1289 (0)	—	1280 (5)	1282 (2)
1355 (0)*	1342 (2)*	1328 (2)	1324 (1)
—	1378 (1)	1390 (1)	1380 (0)
—	1408 (2)*	—	—
1457 (3)	1438 (4)*	1457 (3)	1452 (3)
1829 (0)*	1488 (2)	1486 (3)	1482 ( $\frac{1}{2}$ )
1867 (0)*	2862 (2)	2864 (8)	2879 (3)
—	—	2898 (8)	
2930	2929 (5)	2932 (15)	2928 (7)
2977	2991 (2)*	2975 (10)	2973 (4b)
3040*	—	—	—
3118*	—	—	—

etwas unterexponiert, trotzdem stimmen Zahl, Frequenzwerte, Intensitätsverhältnisse der gefundenen RAMAN-Linien befriedigend mit den Messungen ANANTHAKRISHNANS (3. und 4. Spalte in Tabelle 2) überein, während die Beobachtungen von JOGLEKAR und THATTE (1. Spalte) ziemlich, die von MILONE (2. Spalte) stark abweichen; man vergleiche die mit \* versehenen Frequenzen. Näher darauf einzugehen, hat wohl keinen Zweck; die Richtigstellung unverlässlicher Messungen und dargegebenenfalls aus ihnen gezogenen falschen Schlüsse verbraucht unverhältnismäßig viel Raum und Zeit, ohne imstande zu sein, die üblen Folgen ganz aus der Welt zu schaffen.

4. und 5. Borsäure-*n*-butyl- und *i*-amylester. Der Vergleich der im Anhang mitgeteilten mit den von JOGLEKAR und THATTE veröffentlichten Messungen fällt etwas günstiger aus, wenngleich auch hier unaufgeklärte Abweichungen festzustellen sind; die indische Autoren fanden:

Für den *n*-Butylester:  $\Delta\nu = 478 (0)^*$ , 577 (0)\*, 720 (0), 829 (2), 902 (1), 968 (1), 1065 (1), 1102 (1), 1258 (1), 1303 (1), 1368 (2)\*, 1450 (2), 2210 (0)\*, 2823 (2)\*, 2851\*, 2872, 2945, 2968 (2).

Für den *i*-Amylester:  $\Delta\nu = 234 (1)^*$ , 379 (0), 483 (0), 600 (1), 780 (2), 958 (2), 1086 (2)\*, 1116 (2), 1256 (1), 1319 (2d), 1460 (2d), 1574 (0)\*, 163 (1d)\*, 2853\*, 2958, 2981\*.

Abgesehen davon, daß ziemlich viel Linien fehlen bzw. schlecht übereinstimmende Frequenzwerte aufweisen, sind die mit \* bezeichneten Angaben nicht vereinbar mit dem hier gewonnenen Befund.

6. Borsäure-anhydrid (Boroxyd)  $B_2O_3$ . Es wurde viel Mühe und Zeit aufgewendet, um ein RAMAN-Spektrum dieser Substanz zu gewinnen; die Versuche scheiterten an der Stärke eines kontinuierlichen Untergrundes. Eine einzige schwache Linie konnte sicher gestellt werden; die bisherigen Beobachtungen an  $B_2O_3$  ergaben:

GROSS und VUKS <sup>1)</sup>	$\Delta\nu =$	—	810,	—	1120,	1257
AWRAMENKO <sup>2)</sup>	$\Delta\nu =$	602,	806,	1032,	1125	—
KAHOVEC	$\Delta\nu =$	—	812,	—	—	—

<sup>1)</sup> E. GROSS und M. VUKS, C. R. Leningrad 1 (1935) 216. <sup>2)</sup> JE. I. AWRAMENKO, Shurnal fisischeskoi Chimii 7 (1936) 339 [nach Physik. Ber. 18 (1937) 2527]



### III. Diskussion der Ergebnisse.

1. Borsäure  $B(OH)_3$ . Nach ZACHARIASEN<sup>1)</sup> ist die Atom-  
anordnung in den schuppig ausgebildeten Kristallen der Borsäure zu  
beschreiben als eine Übereinanderschichtung zweidimensionaler Gitter,  
aus einer einzigen Atomlage bestehen, hexagonale Symmetrie auf-  
weisen und untereinander entsprechend dem großen Schichtenabstand  
von 318 Å nur durch verhältnismäßig schwache VAN DER WAALSSche  
Kräfte gebunden sind. Jede Schicht wird aufgebaut von ebenen  $BO_3$ -  
Gruppen, die einen  $BO$ -Abstand von 138 Å besitzen. Benachbarte  $BO_3$ -  
Gruppen werden durch die  $H$ -Atome, die sich in die  $OO$ -Verbindungs-  
lücken (Abstand 271 Å) einschieben, zusammengehalten (vgl. Fig. 1).

ZACHARIASEN nimmt an, daß  
die  $H$ -Atome in der Mitte  
zwischen den  $O$ -Atomen benach-  
barteter  $BO_3$ -Gruppen befinden,  
dem Typus einer „Wasser-  
stoff-“ oder „Scheeren“-Bindung  
rechen würde. BERNAL und  
MEGAW<sup>2)</sup> dagegen schließen aus  
verhältnismäßig großen  $OO$ -  
Abständen, der hier, zum Unter-  
schied von den starken Säuren, den  
großen  $O$ -Ionenradius (270 Å)  
unterschreitet, daß keine  
Hydrogenbindung vorliegt, die Hy-

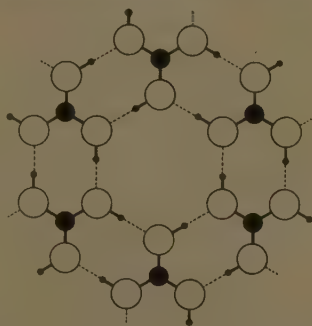


Fig. 1. Das Schichtgitter der Borsäure.

● bzw. • .... B bzw. H, ○ .... O.

drogenbindung vielmehr erhalten bleibt und die  $H$ -Ionen aus der Mitte  
zu sich an ihr zugehöriges  $O$ -Atom heranrücken; daß also nicht ein  
Schichtgitter, sondern ein Schichtgitter von  $B(OH)_3$ -Molekülen  
vorliegt, in Übereinstimmung mit der Flüchtigkeit der Borsäure. Be-  
sondere ANANTHAKRISHNAN hat darauf verwiesen, daß diese Anschauung  
mit dem RAMAN-Befund insofern entspricht, als  $OH$ -Frequenzen be-  
obachtbar sind. Nun ist, wie VENKATESWARAN<sup>3)</sup> kürzlich zeigte, das  
Vorhandensein von  $OH$ -Linien an sich allerdings noch kein Kriterium für  
das Vorhandensein einer Hydroxylverbindung, da auch im Falle von  
Hydrogenbindung  $OH$ -Frequenzen gefunden wurden; jedoch sind sie

W. H. ZACHARIASEN, *Physic. Rev.* **44** (1933) 327. *Z. Kristallogr.* **88** (1934)

<sup>2)</sup> J. D. BERNAL und H. D. MEGAW, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **151**

405. <sup>3)</sup> C. S. VENKATESWARAN, *Proc. Ind. Acad.* **7** (1938) 13.

dann erniedrigt, nur von geringer Intensität und von bandenartigem Charakter.

Betrachtet man die stärkere und tiefere der beiden beobachteten  $OH$ -Linien als zu einer totalsymmetrischen Schwingung (vgl. unten) des Borsäuremoleküls gehörig und rechnet man aus  $(\Delta\nu = 3166 \text{ cm}^{-1})$  die Federkraft der  $OH$ -Bindung, indem man im Hinblick auf ihre geringe Kopplung mit den andern totalsymmetrischen Schwingungen die einfache für eine zweiatomige Gruppe gültige Formel  $n^2 = f/\mu$  anwendet, so erhält man  $f(OH) = 5.5 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$ , der durch die Vereinfachung dabei begangene Fehler dürfte kleiner sein als 1%. Mit Hilfe der empirischen Formel von BADGER  $[f \cdot (r - 0.335)^2 = 1.86 \cdot 10^5]$  ergibt sich daraus der auch in Fig. 1 verwendete Abstand in der Hydroxylgruppe zu  $r(OH) = 1.03 \text{ \AA}$ , wähe nach PAULING und HUGGINS<sup>2)</sup> die Summe der „Bindungsradien“  $O$  und  $H$  im Normalfall  $0.66 + 0.31 = 0.97 \text{ \AA}$  beträgt.

Fragt man weiter danach, was aus dem Schwingungsspektrum über die Symmetrie des streuenden Moleküls abzulesen ist, so stößt man auf Schwierigkeiten, da das RAMAN-Spektrum wahrscheinlich unvollständig ist, da keine Polarisationsmessungen vorliegen und scheinend auch Ultrarotbeobachtungen fehlen.

Hat das Molekül die in Fig. 1 gezeichnete ebene Form, also gehört es zur Punktgruppe  $C_{3h}$ ; die höchste Symmetrie, die es besitzen könnte, wäre  $D_{3h}$  entsprechend etwa dem Fall, daß die  $BO$ -Bindungen in den Richtungen der  $BO$ -Bindungen lägen, oder daß etwa jedes  $H$ -Atom gleichartig an zwei  $O$ -Atome desselben Moleküls gebunden wäre. Die niederste vernünftigerweise noch in Betracht zu ziehende Symmetrie ist wohl  $C_{3v}$ . Was in diesen drei Fällen von einem Molekül  $B(OX)_3$  zu erwarten wäre, ist nachfolgend zusammengestellt; dabei bedeuten  $\nu$  und  $\delta$  ebene Valenz- bzw. Deformationsschwingungen, während  $\gamma$ -Schwingungen speziell im Falle  $D_{3h}$  und  $C_{3h}$  senkrecht zur Molekülebene erfolgen; „e“ bedeutet vierfach entartet. Für  $X = H$  liegen die  $\nu(OX)$ -Frequenzen im Gebiet um  $3200 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> R. M. BADGER, J. chem. Physics **2** (1934) 128; **3** (1935) 710. <sup>2)</sup> L. PAULING und M. L. HUGGINS, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18** (1932) 293. Zitiert nach H. A. STUART, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 350.

Tabelle 3. Auswahlvorschriften zu  $B(OX)_3$ .

$C_3$	$C_y$	$\sigma_z$	$\sigma_z$	Auswahl	$BO_3$	$OX$
s	s	s	s	p ia	— — $\nu$	— — $\nu$
s	s	as	as	v ia	— — —	— — —
s	as	as	s	v ia	— — —	— $\delta$ —
s	as	s	as	v $M_z$	$\gamma$ — —	$\gamma$ — —
e	e	e	s	dp $M_{\perp}$	— $\delta$ $\nu$	— $\delta$ $\nu$
e	e	e	as	dp ia	— — —	$\gamma$ — —
$C_3$		$\sigma_z$		Auswahl	$BO_3$	$OX$
s		s		p ia	— — $\nu$	— $\delta$ $\nu$
s		as		v $M_z$	$\gamma$ — —	$\gamma$ — —
e		s		dp $M_{\perp}$	— $\delta$ $\nu$	— $\delta$ $\nu$
e		as		dp ia	— — —	$\gamma$ — —
$C_3$		$\sigma_z$		Auswahl	$BO_3$	$OX$
s		s		p $M_z$	$\gamma$ — $\nu$	$\gamma$ — $\nu$
s		as		v ia	— — —	— $\delta$ —
e		e		dp $M_{\perp}$	— $\delta$ $\nu$	$\gamma$ $\delta$ $\nu$

Speziell für  $X = H$  ergibt sich somit aus Tabelle 3 die folgende Artung:

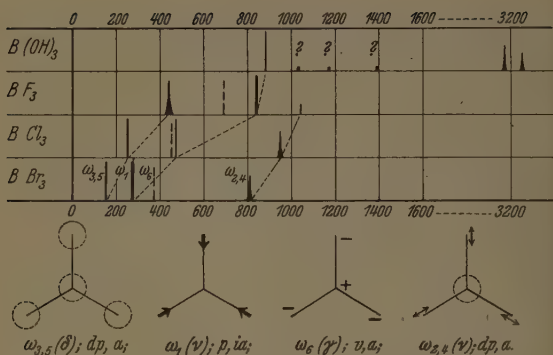
Im Frequenzgebiet unter 1600:

$OH$ -Valenzfrequenzen:

$D_{3h}$  1 polar., 4 depolar. Linien; 1 polar., 1 depolar. Linie;  
 $C_{3h}$  2 „ , 4 „ „ ; 1 „ , 1 „ „ ;  
 $C_{3v}$  3 „ , 4 „ „ ; 1 „ , 1 „ „ ;

Der ganze Unterschied liegt also in der Zahl der polarisierten Linien im Frequenzgebiet unter 1600. Der Erwartung steht folgender Befund gegenüber: Es wurden in der Tat zwei gesicherte  $OH$ -Valenzfrequenzen beobachtet: die im Anhang erwähnte ungesicherte dritte Linie hätte ihren Platz im Erwartungsschema. Im Frequenzgebiet unter 1600 wurde jedoch nur eine gesicherte Linie gefunden; ob man aber daraus schließen darf, daß  $D_{3h}$  wahrscheinlicher sei als  $C_{3h}$ , ist sehr fraglich. Die zweite für  $C_{3h}$  erwartete polarisierte Linie ist laut Tabelle 3 die  $\delta(OH)$ -Frequenz, und ob die zugehörige totalsymmetrische Schwingung auch hinreichend RAMAN-aktiv ist, darüber weiß man nichts. In Fig. 2 sind noch zur Übersicht die RAMAN-Spektren der bekannten Moleküle  $BY_3$  mit  $Y = OH, F, Cl, Br$  (vgl. ANDERSON, LASSETTRE und DON YOST<sup>1)</sup>) zusammengestellt. Die inaktive Linie  $\omega_6$  (gestrichelt) wurde als Oberton beobachtet.

<sup>1)</sup> F. ANDERSON, E. N. LASSETTRE u. M. DON YOST, J. chem. Physics 4 (1936) 703.

Fig. 2. RAMAN-Spektren ebener  $BY_3$ -Moleküle.

Ist nur die totalsymmetrische Pulsationsfrequenz  $\omega_1$  bekannt, dann läßt sich nur eine Materialkonstante  $K$  bestimmen, die ich nach der Modelltheorie der obengenannten amerikanischen Autoren additiv zusammensetzt aus der Federkraft  $f$  der  $BY$ -Bindung und einer Wechselwirkungskonstante  $2k'$ ; für dieses  $K = f + 2k'$  ergibt sich:

Bindung	$B-O$	$B-F$	$B-Cl$	$B-Br$
$K =$	7.79	7.70	4.61	$3.72 \cdot 10^5$ Dyn/cm
$f =$	5.4	4.24	3.30	$2.50 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

Der recht unsichere Wert  $f(B \cdot O) = 5.4$  in der zweiten Zeile wurde dadurch erhalten, daß nach den Angaben der zweiten Arbeit von BADGER (loc. cit.) aus dem bekannten Wert  $r(B \cdot O) = 1.38 \text{ \AA}$  die Federkraft  $f(B \cdot O)$  berechnet wurde.

2. Die Borsäureester. In Fig. 3 sind unter Nr. 5 bis 11 die in dieser Arbeit gewonnenen Spektren der Borsäure und ihrer Ester zusammengestellt.

ANANTHAKRISHNAN hat bei seiner Diskussion des Methylesters die Spektren von  $B(O \cdot CH_3)_3$  und  $PCl_3$  verglichen, die Frequenzen  $\Delta\nu = 197, 320, 526, 728$  des Esters als zu den Normalschwingungen eines Pyramidenmodells  $XY_3$  (Symm.  $C_{3v}$ ) gehörig angesehen und mit Hilfe der DENNISONschen Formeln (S.R.E. p. 195) Kraftkonstanten berechnet. Dieses Vorgehen kann man nicht billigen: Erstens ist es nicht statthaft, die Gruppe  $O \cdot CH_3$  als einheitliche Masse aufzufassen, wie man es etwa bei der Gruppe  $OH$  noch tun darf; zweitens müßte man, wenn man schon eine so grobe Näherung zuläßt, mit Rücksicht auf den ebenen Bau des Borsäuremoleküles doch eher die Symmetrie

der Betrachtung zugrunde legen; drittens wird man nach allem, was man heute weiß, zur Berechnung kein Zentralkraft-, sondern ein modifiziertes Valenzkraftsystem als dynamisches Modell verwenden, wie dies ANDERSON, LASSETTRE und DON YOST (loc. cit.) taten. In der Diskussion bei JOGLEKAR und THATTE, die einen Vergleich mit den (übrigens sehr wenig gesicherten) Frequenzen des kristallinen Ammoniumborats versuchen, sei nicht weiter eingegangen.

Hier sei auf Folgendes verwiesen: Während (vgl. Fig. 3) die Spektren Nr. 3 und 4 (borsaures und ortho-ameisensaures Äthyl) recht

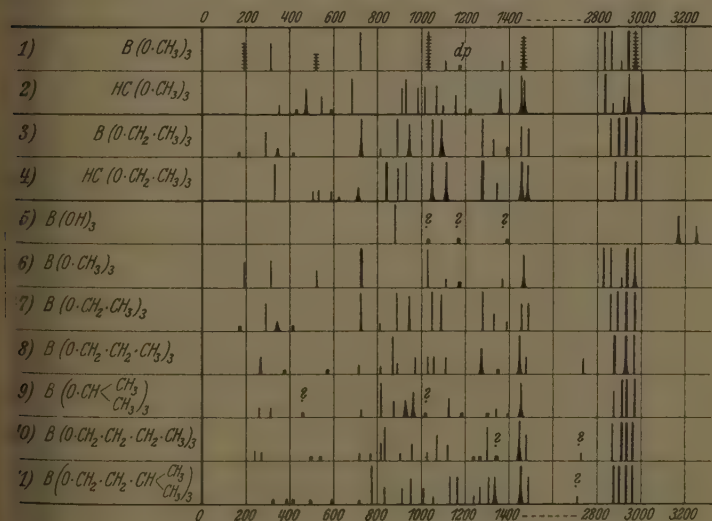


Fig. 3. RAMAN-Spektren der Borsäure und Borsäureester.

Beide Ähnlichkeit aufweisen, ist dies bei den Methylestern Nr. 1 und 2 durchaus nicht der Fall. Im Frequenzgebiet unter 1600 hat das Spektrum des ortho-ameisensauren Methylesters 17, das des borsauren Methyls nur 9 Linien; insbesondere ist das Frequenzgebiet zwischen 800 und 1100, in welchem die  $\nu$ -Frequenzen der Kette zu erwarten sind, auffallend schwach besetzt. Man kann sich dies wohl so erklären, daß beim Übergang von Molekül 1 nach 2 eine beträchtliche Symmetrieverminderung eingetreten ist. Eine solche von  $C_{3h}$  und  $C_{3v}$  genügt nicht, wie Tabelle 3 zeigt, deren  $\nu(OX)$ -Frequenzen nun im Gebiet um  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu suchen sind; vielmehr

müssen anscheinend die Entartungen aufgehoben werden derart, daß zwar  $B(OCH_3)_3$  noch trigonale Symmetrie hat, nicht aber  $HC(O \cdot CH_3)_3$ . Und dies wieder kann man sich wohl nur so erklären, daß im borsauren Methyl irgendeine Ursache die freie Drehbarkeit um die B-Valenz verhindert und die  $OCH_3$ -Gruppen in symmetrische Lage zwingt, während dies beim ortho-ameisensauren Methyl nicht der Fall ist. Die Sache verhält sich also so, wie wenn das flüssige borsaure Methyl quasikristalline Struktur hätte.

### Anhang.

1. Borsäure  $B(OH)_3$ . Käuflische Borsäure wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und im Exsiccator getrocknet. Zwei Aufnahmen mit der von ANANTHAKRISHNAN<sup>1)</sup> angegebenen Kristallpulvermethode (Pl.  $F_2$  44,  $t=57$ , Pl.  $F_2$  69,  $t=60$ ) und eine mit der „Aufstrahlungsmethode“<sup>2)</sup> (Pl.  $F_1$  282,  $t=92$ ). Die Ergebnisse sind:

$F_1$  282:  $\Delta\nu=881$  (5) ( $f, e$ ), 1032 (00 ?), 1169 (00 ?), 1391 (00 ?), 3172 (3b) ( $k, i$ ), 3251 (2b) ( $e$ ).

$F_2$  44:  $\Delta\nu=885$  (3) ( $k, i$ ), — — — 3170 (2b) ( $k$ ), 3248 (1b) ( $p, k, i$ ).

Die mittleren Frequenzwerte der gesicherten Linien sind also 883 (5), 3171 (3), 3250 (2b).

Hinsichtlich der Zuordnung ist jedoch noch zu bemerken: Bei  $Hgk$ -Erregung findet man eine Linie  $\nu=21263$  (00), die man als  $k$ -3442 oder als  $i$ -3253 deuten kann; in letzterem Fall muß man sich aber wundern, warum dann die stärkere Linie  $i$ -3170 nicht beobachtet wurde. Bei  $Hge$ -Erregung findet man eine Linie  $\nu=19503$  (000), die man als  $e$ -3435 deuten könnte, die aber auch der schwachen Quecksilberlinie 19513 zugehören kann; doch muß man sich auch hier wundern, warum andere schwache  $Hg$ -Linien dieses Gebietes nicht herauskamen. Daher ist es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß zum RAMAN-Spektrum noch eine Frequenz  $\Delta\nu=3438$  gehört.

2. Borsäure-trimethylester  $B(OCH_3)_3$  (Fränkel-Landau). Zweimalige Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß bei normalem Druck.  $Kp_{731}$   $53^\circ 1'$  bis  $53^\circ 40'$ ;  $Kp_{760}$   $54^\circ 1'$  bis  $54^\circ 2'$  (Lit.  $55^\circ$  bis  $56^\circ$ )  $n_{D20}^{20}=1.3506$ . Bisherige Beobachtung: Siehe Text. Pl. Nr. 2162, m. F.,  $t=14$ ; Pl. Nr. 2163, o. F.,  $t=8$ . *Ugd* s. bis  $Sp$  st.,  $n=37$ .

$\Delta\nu=197$  (3) ( $\pm e, c$ ); 315 (3) ( $e$ ); 519 (2) ( $k, e, c$ ); 726 (7) ( $k, i, e, c$ ); 1029 (1) ( $k, f, e$ ); 1112 (1) ( $k, e$ ); 1176 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1365 (1) ( $k$ ); 1463 (4b) ( $k, f, e$ ); 2833 (1) ( $g, k, e$ ); 2865 (7) ( $g, k, i, e$ ); 2904 (1) ( $k$ ); 2938 (10) ( $g, k, i, e$ ); 2970 (6b) ( $g, p, k$ ).

3. Borsäure-triäthylester  $B(OC_2H_5)_3$  (Fränkel-Landau). Zweimalige Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß.  $Kp_{725}$   $117^\circ 5'$  bis  $119^\circ$ ;  $Kp_{760}$   $119^\circ 0'$  bis  $120^\circ 5'$  (Lit.  $Kp$   $119^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: Siehe Text. Pl. Nr. 2216, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2217, o. F.,  $t=8$ ; *Ugd* s., *Sp* m.,  $n=37$ .

<sup>1)</sup> R. ANANTHAKRISHNAN, Curr. Sci. 5 (1936) 131. Proc. Ind. Acad. 5 (1937) 76, 87, 200, 447. <sup>2)</sup> H. CONRAD-BILLROTH und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. Elektrochem. 43 (1937) 292.



$\Delta\nu = 168$  (0) (e); 290 ( $1/2$ ) (e); 338 (0) (e); 424 (0) (e, c); 724 (2b) (k, e); 805 ( $1/2$ ) ; 889 (1) (k, e); 944 (1) (k, e); 1051 (2) (k, f, e); 1093 (3) (k, e); 1282 (2) (k, e); 1424 (1) (e); 1380 (00) (e); 1452 (3) (k, e); 1482 ( $1/2$ ) (k, e); 2879 (3) (p, k, e); 2928 (7) o, k, i, e); 2973 (4b) (q, o, k, i, e).

4. Borsäure-tri-*n*-propylester  $B(OC_3H_7)_3$ . Herstellung aus Bor-triacetat (Fränkel-Landau) und *n*-Propylalkohol; das Reaktionsprodukt wird im Vakuum über die Kolonne destilliert und die Esterfraktion noch zweimal im Vakuum destilliert. Kp.<sub>10</sub> 64·5° bis 65·5°, Kp.<sub>760</sub> 179° bis 180° (Lit. Kp.?). Bisherige Beobachtung: ine. Pl. Nr. 2528, m. F.,  $t = 20$ ; Pl. 2529, o. F.,  $t = 13$ ; Ugd s., Sp st.,  $n = 41$ .

$\Delta\nu = 264$  (2b) (e); 382 (0?) (e); 567 (0) (e); 718 (1) (k, e); 810 (1) (k, e); 868 (5) e); 893 (1) (k, e); 970 (2) (k, e); 1027 (2) (k, e); 1060 (2) (k, e); 1116 (2) (k, e); 1163 (3b) (k, e); 1347 (0) (e); 1448 (5b) (k, e); 1479 (2) (k, e); 2738 (2) (p, k); 2877 (10) k, i, e); 2928 (15b) (q, k, i, e); 2967 (8) (q, p, k, i, e).

5. Borsäure-tri-*i*-propylester  $B[OCH(CH_3)_2]_3$ . Herstellung aus Bor-methanhydrid und Isopropylalkohol; dreimalige Vakuumdestillation. Kp.<sub>32</sub> 28° bis 31° (Lit. Kp. 140°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2534, m. F.,  $t = 20$ ; 2535, o. F.,  $t = 9$ ; Ugd st., Sp st.,  $n = 41$ .

$\Delta\nu = 260$  (1) (e); 308 (1) ( $\pm$  e); 458 (0?) (e); 725 (1) (e); 817 (4) (k, f, e); 878 (2) (e); 926 (2b) (k, e); 957 (3b) (k, e); 1019 (0?) (k); 1126 (2) (k, e); 1185 (0) (k, e); 1218 ( $1/2$ ) (k, e); 1340 (1) (k, e); 1397 (0) (k, e); 1454 (4b) (k, e); 2876 (3) (k, i, e); 4 (9) (q, k, e); 2935 (8) (q, k, i, e); 2976 (10) (q, p, o, k, i, e).

6. Borsäure-tri-*n*-butylester  $B(OC_4H_9)_3$ . Herstellung wie bei Nr. 4. Kp.<sub>11</sub> 170° bis 107·0°, Kp.<sub>760</sub> 227·5° bis 230° (Lit. Kp.?). Bisherige Beobachtung: JOGLEKAR und THATTE (siehe Text). Pl. Nr. 2532, m. F.,  $t = 24$ ; Pl. 2533, o. F.,  $t = 17$ ; Ugd s., Sp st.,  $n = 50$ .

$\Delta\nu = 239$  (1) (e); 269 (1) (e); 502 (00) (e); 543 (00) (e); 720 (1) (k, e); 766 (1) e); 813 (2) (k, e); 832 (4) (k, e, c); 902 (1) (k, e); 957 (2) (k, e); 1026 (1) (k, e); 1067 (k, e); 1118 (2) (k, e); 1233 (0) (k, e); 1264 (0) (k, e); 1299 (4) (k, e); 1339 (0?) (e); 1406 (5b) (k, e); 1481 (3) (k, e); 2725 (1?) (k); 2873 (8) (k, i, e); 2907 (12) (q, k, i, e); 2968 (8) (q, o, k); 2964 (8) (q, p, k, i, e).

7. Borsäure-tri-*i*-amylester  $B[OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$  (Fränkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation unter Feuchtigkeitsausschluss. Kp.<sub>11</sub> 127° bis 128° (Lit. Kp.?). Bisherige Beobachtung: JOGLEKAR und THATTE (vgl. Text). Pl. Nr. 2532, m. F.,  $t = 20$ ; Pl. 2213, o. F.,  $t = 13$ ; Ugd m., Sp st.,  $n = 48$ .

$\Delta\nu = 323$  (0) (e); 386 (0) (e); 416 (0) (e, c); 496 (0) (e); 598 (0) (e); 725 (0) (e); 813 (6) (k, f, e, c); 831 (2) (k, e); 909 (2) (k, e); 953 (3) (k, e); 1003 (2) (k, e); 1054 (1) e); 1130 (3) (k, e); 1162 (3) (k, e); 1238 (1) (k, e); 1264 (2) (k, e); 1302 (3) (k, e); 1347 (6 (3b) (k, e); 1454 (7b) (k, e); 1483 (3) (k); 2715 (1) (k?); 2870 (12) (p, k, e); 2907 (7 (9) (k); 2930 (8) (q, k, e); 2961 (12) (q, p, k, i, e).

8. Ortho-ameisensäure-methylester  $HC(OC'H_3)_3$  (Fränkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp.<sub>760</sub> 100·4° bis 100·8° (Lit. 102°). Bisherige Beobachtung: ine. Pl. 2256, m. F.,  $t = 14$ ; Ugd s., Sp st.; Pl. 2257, o. F., Ugd st., Sp st.,  $n = 47$ .

$\Delta\nu = 348$  (1) (e, c); 427 ( $1/2$ ) (e?); 477 (3b) (k, e, c); 546 (2) (e, c); 590 ( $1/2$ ) e, c); 684 (4) (k, e); 910 (3) (k, e); 928 (4) (k, e); 982 (2) (k, e); 1014 (3) (k, e); 1054 (5 (3) (k, e); 1100 (1) (k, e); 1156 (2) (k, e); 1221 (0) (e?); 1357 (3b) (k, f, e); 1455 (1) (k, e); 1471 (4b) (k?); 2835 (7) (q, k, e); 2875 (1) (k, e); 2922 (2) (k?); 2944 (7b) e, e); 3001 (5b) (q, o, k, e).

## Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen (*LiCl*, *NaBr*).

Von

A. Ievičs, M. Straumanis und K. Karlsons.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 4. 38.)

Anschließend an das früher entwickelte Verfahren zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten<sup>1)</sup> nach der Methode von DEBYE und SCHERRER, wird dasselbe Verfahren auf die Bestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Stoffe ausgedehnt: das dünne Glas- oder Quarzstäbchen mit dem Präparat auf der Oberfläche wird in ein Markröhrchen eingeschmolzen, im Objektträger der Kamera befestigt und dann in bezug auf das im Röhrchen liegende Präparat unter dem Mikroskop zentriert. Die Aufnahme erfolgt im Thermostaten, und die Röntgenogramme unterscheiden sich, was die Schärfe betrifft, nicht von den gewöhnlichen.

Das Verfahren wurde an zwei Verbindungen, *LiCl* und *NaBr* geprüft. Die Gitterkonstante des *LiCl* ergab sich dabei zu  $5.12952 \pm 0.00004 \text{ \AA}$  bei  $25^\circ \text{C}$  mit einem Ausdehnungskoeffizienten von  $44.76 \cdot 10^{-6}$  und die des wasserfreien *NaBr* zu  $5.96095 \pm 0.00005 \text{ \AA}$  bei derselben Temperatur mit einem Ausdehnungskoeffizienten von  $42.52 \cdot 10^{-6}$ .

Das Verfahren kann auch mit geringen Abänderungen zur Untersuchung empfindlicher Stoffe verwandt werden.

Die Bestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen bereitet manche Schwierigkeiten, weshalb die Konstanten für viele Stoffe nur ungenau bestimmt sind. Diese Verbindungen wurden bisher in Markröhrchen eingefüllt aufgenommen, und man konnte deshalb mit dem Durchmesser des Präparates höchstens bis auf 0.4 mm heruntergehen. Solche Präparate liefern aber viel breitere Linien als die dünnen stabförmigen, nach unserer Methode hergestellten. Am Beispiel des Lithiumchlorids soll die Herstellung der betreffenden Stäbchenpräparate erläutert werden.

Die Gitterkonstante des *LiCl*. Obgleich zur Ausarbeitung der Methode keine reine Verbindung nötig ist, so haben wir es doch vorgezogen, für die Aufnahmen möglichst reines *LiCl* zu benutzen. Als Ausgangsmaterial diente *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* puriss. Merck. Es wurde in *HCl* pro analysi gelöst und dann mit ebensolchem Ammoncarbonat gefällt.

<sup>1)</sup> M. STRAUMANIS und A. IEVIČS, Z. Physik 98 (1936) 461. A. IEVIČS und M. STRAUMANIS, Z. Kristallogr. 94 (1936) 40; 95 (1936) 451. Z. physik. Chem. (A) 33 (1936) 265; 34 (1936) 402.

nach gründlichem Waschen und zweimaligem Umkristallisieren konnte im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kein  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  mehr nachgewiesen werden. Der Niederschlag wurde von neuem in Salzsäure gelöst und dann die Lösung in einem Platintiegel auf einer Heizplatte so weit abgedampft, bis Kristalle erschienen. Wird in eine solche Lösung ein Quarzfaden (etwa 0.05 mm dick) eingetaucht und dieser sofort nach dem Herausnehmen in einer Höhe von etwa 10 mm von der Heizplatte getrocknet, so überzieht sich der Faden mit einer dünnen  $\text{LiCl}$ -Kristallschicht. Durch Wiederholen des Verfahrens, gelingt es, etwas dickere Schichten zu erhalten, jedoch konnte etwa 0.03 mm nicht überschritten werden. Solch ein mit  $\text{LiCl}$  bedeckter Quarzfaden wird dann schnell in ein Markröhrchen gesteckt und letzteres zur Aufbewahrung wieder in ein hermetisch schließendes Glasgefäß mit Phosphorpentoxyd. Alle diese und auch die folgenden Operationen erfordern eine gewisse Geschicklichkeit, da das  $\text{LiCl}$  an der Luft schon einigen Sekunden zerfließt.

Um den Rest der Feuchtigkeit aus dem Präparat zu entfernen, wird es in ein Rohr gebracht, das mit trockener Luft gefüllt ist und evakuiert werden kann (siehe Fig. 1). Der untere Teil des evakuierten

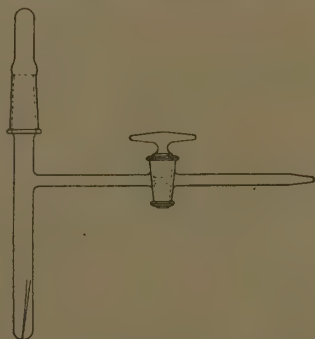


Fig. 1. Glasrohr zum Trocknen der hygroskopischen Stäbchenpräparate.

whose, in dem sich das Präparat befindet, wird jetzt 2 Stunden lang bis zu  $150^\circ$  in einem elektrischen Ofen erhitzt und nach dem kalten trockene Luft ins Rohr hineingelassen. Dann wird letzteres geöffnet, das Markröhrchen schnell herausgenommen und sofort mit einem Tropfen geschmolzenen Paraffins verschlossen. Da das Röhrchen ungefähr 60 mm lang und verhältnismäßig dünn ist, so ist das Eindringen von Feuchtigkeit in der kurzen Zeit bis zum Verfließen des Röhrchens mit Paraffin kaum möglich. Jetzt wird das Röhrchen an einer geeigneten Stelle zusammen mit dem Quarzfaden geschmolzen und dieses Ende in flüssiges Picein gesteckt, um das Eindringen von Luft durch die Risse zu verhindern, die sich an der Schmelzstelle bilden könnten, weil das Glas nach dem Zusammenmelzen mit Quarz leicht springt. Das so hergestellte Präparat

(Fig. 2) wird jetzt an den Objektträger des Zentrierkopfes gekittet und in bezug auf den innenliegenden Faden zentriert. Alles weitere erfolgt in der üblichen in den oben genannten Abhandlungen näher dargelegten Weise. Das Abschließen des Markröhrchens kann auch mit kleinen Abweichungen von dem hier beschriebenen Weg, ohne den geringsten Feuchtigkeits- oder Luftzutritt durchgeführt werden.



Fig. 2. Das fertige Präparat. Innen der Quarzfaden mit  $\text{LiCl}$ .

Die erzeugten Pulveraufnahmen sind scharf, sie weisen aber wohl infolge der streuenden Wirkung des Glases, eine stärkere Untergrundschwärzung auf. Es ist möglich, daß die Aufnahmen von Stäbchenpräparaten in Quarzglaskapillaren viel klarer ausfallen.

Tabelle 1. Gitterkonstante  $a$  des reinsten  $\text{LiCl}$ .

$\text{Cu}$ -Strahlung,  $\lambda_{\alpha_1} = 1.537395 \text{ \AA}$ , Expositionszeiten 18 bis 25 Stunden, 1 mm Rulblende,  $\varphi$  = Ergänzungswinkel zu den Glanzwinkeln  $\theta$ . Zentesimale Winkelteilung.)

Film Nr.	$t^\circ \text{ C}$	$\varphi$		$a_t$		$a_t$ Mittelwert	$a_{25^\circ \text{ C}}$ Mittelwert
		335 $\alpha_1$	226 $\alpha_1$	335 $\alpha_1$	226 $\alpha_1$		
649	14'47	11'648 <sup>g</sup>	6'642 <sup>g</sup>	5'12684 <sup>g</sup>	5'12688 <sup>g</sup>	5'12686	5'12928
603	25'30	11'869	6'960	5'12959	5'12966	5'12663	5'12956
604	25'30	11'878	6'960	5'12974	5'12966	5'12970	5'12963
		11'876	6'967	5'12972	5'12968	5'12970	5'12963
630	25'92	11'874	6'970	5'12968	5'12970	5'12969	5'12953
625	26'00	11'869	6'966	5'12959	5'12966	5'12963	5'12940
		11'862	6'974	5'12949	5'12974	5'12962	5'12939
634	47'30	12'190	7'492	5'13454	5'13450	5'13452	5'12940
607	47'40	12'194	7'507	5'13460	5'13464	5'13462	5'12947
		12'189	7'510	5'13452	5'13467	5'13460	5'12945
641	59'15	12'382	7'788	5'13754	5'13739	5'13747	5'12962
		12'361	7'781	5'13725	5'13731	5'13728	5'12943

Mittelwert . . . . . 5'12948

Brechungskorrektur . . . . . 4

5'12952  $\pm$  0'000<sup>(2)</sup>

Mittelwert bei 20° . . 5'12837  $\pm$  0'000<sup>(2)</sup>

<sup>1)</sup>  $2\pi = 400^g$  (Neugrad); um zu der alten Winkelteilung überzugehen, ist in jedem  $\varphi$ -Wert der Tabelle der 10. Teil abzuziehen; ist z. B.  $\varphi = 11'684^g$  nach der neuen Teilung, so ergibt das  $11'684 - 1'168 = 10'516^\circ$ . <sup>2)</sup> Mittlerer quadratischer Fehler des arithmetischen Mittelwertes.

Es wurden zwei Präparate auf Quarzglas und drei auf Jenaer Glas hergestellt. Die Auswertung der Aufnahmen, die mit Cu-Aufnahme und im Thermostaten mit Kameras vom Durchmesser 4 mm durchgeführt wurden, stimmten miteinander sehr gut überein, wie das die Tabelle 1 zeigt. Die lösende Einwirkung des  $LiCl$  auf das Glas, über die manche Autoren berichten, macht sich hier nicht bemerkbar. Die Konstanten wurden aus den Interferenzen mit  $\alpha_1$  und  $226 \alpha_1$  berechnet.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemachten Aufnahmen läßt sich auch der Ausdehnungskoeffizient des  $LiCl$  zu  $44 \cdot 76 \cdot 10^{-6}$  bestimmen, was mit dem von KLEMM gefundenen Wert  $44 \cdot 10^{-6}$  so ziemlich übereinstimmt<sup>1)</sup>.

Vergleicht man die erhaltene Konstante mit den Werten von anderen, z. B. von DAVEY ( $5 \cdot 132 \pm 6$ )<sup>2)</sup>, OTT ( $5 \cdot 143 \pm 6$ )<sup>3)</sup>, so ist die Auflösung unserer Aufnahmen etwa hundertmal größer.

Die Gitterkonstante des  $NaBr$ . Obgleich das  $NaBr$  viel weniger hygroskopisch ist als das  $LiCl$ , so ist es doch nicht möglich, es in üblicher Weise als Pulver am Glasstäbchen angeklebt aufzunehmen, denn es hydratisiert sich mit der Zeit zu  $NaBr \cdot 2H_2O$ , was mit einem Verschwinden der Interferenzlinien verbunden ist. Da es nicht gelang, das  $NaBr$  auf dem Glasstäbchen auszukristallisieren, so mußte das eben beim  $LiCl$  beschriebene Verfahren etwas geändert werden:  $NaBr$  wurde in einer bis auf  $110^\circ$  vorgewärmten Schale aus Achat möglichst fein gepulvert und in das noch warme Pulver ein Quarzfaden gesteckt, der mit konzentrierter  $NaBr$ -Lösung benetzt war. Das Stäbchenpräparat wurde dann über der Heizplatte getrocknet und sofort ins Markröhrchen hineingebracht. Die Fertigstellen des Präparates erfolgte weiter, wie schon oben beschrieben.

Das  $NaBr$  wurde aus reinstem  $Na_2CO_3$  (Kahlbaum, pro analysi) in reiner  $HBr$  dargestellt.

Wie die Tabelle 2 zeigt, schwanken die Konstanten etwas stärker als im Falle des  $LiCl$ , da zur Berechnung nur eine Linie  $335 \alpha_1$  verwendet werden konnte; die erreichte Genauigkeit ist aber auch hier sehr hoch.

<sup>1)</sup> W. KLEMM, W. TILK und S. MÜLLENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928) 1.

<sup>2)</sup> W. P. DAVEY, Physic. Rev. **21**

<sup>3)</sup> H. OTT, Physik. Z. **24** (1923) 209.

Tabelle 2. Gitterkonstante  $a$  des reinsten  $\text{NaBr}$ . Alle übrigen Bedingungen wie in Tabelle 1<sup>1)</sup>.

Film Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$\varphi$ 335 $\alpha_1$	$a_t$	$a_{25}$
661	14·57	8·562 <sub>2</sub>	5·95833	5·96097
		8·572	5·95843	5·96107
657	26·38	8·807	5·96145	5·96110
		8·784	5·96115	5·96080
655	26·39	8·789	5·96121	5·96086
		8·784	5·96115	5·96080
666	46·25	9·148	5·96599	5·96060
		9·149	5·96600	5·96061
670	59·27	9·413	5·96964	5·96094
		9·407	5·96956	5·96086

Mittelwert . . . . . 5·96086

Brechungskorrektur . . . . . 9

5·96095  $\pm$  0·00005Mittelwert bei 20° C 5·95968  $\pm$  0·00005(bisher 5·962  $\pm$  2 bei 20° C<sup>2)</sup> und 5·936  $\pm$  6<sup>3)</sup>).

Der Ausdehnungskoeffizient wurde zu  $42\cdot52\cdot10^{-6}$  berechnet. Dieser Wert stimmt gut mit dem von KLEMM erhaltenen  $42\cdot3\cdot10^{-6}$  überein.

Nach der hier beschriebenen Methode läßt sich somit auch die Gitterkonstante hygroskopischer Verbindungen mit großer Genauigkeit bestimmen, so daß ein Arbeiten in Thermostaten unerlässlich ist. Werden mehrere Aufnahmen ausgewertet, so läßt sich eine Präzision von mehr als 1:100000 oder 0·001% erreichen, was bis jetzt schon an nichthygroskopischen Stoffen nicht immer möglich war.

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 1, S. 148.<sup>2)</sup> H. OTT, Z. Kristallogr. **63** (1926) 22.<sup>3)</sup> W. P. DAVEY, Physic. Rev. **21** (1923) 143.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.



# Dichtemessungen an Lösungen organischer Säuren in Benzol, Dioxan und Cyclohexan.

Von

Gerhard Schulz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 38.)

Die vorliegenden Messungen wurden angestellt, um für Untersuchungen und Rechnungen von Lösungskräften, Molvolumina und den Einfluß des Lösungsmittels auf den Lösungsvorgang vergleichbares Material zu schaffen.

## a) Methode und Apparat.

Bei der Wahl der Dichtemeßmethode waren zwei Gesichtspunkte maßgebend. Einmal mußten die Dichten mit möglichst hoher Genauigkeit erhalten werden, um eventuelle Abweichungen, besonders im Gebiet kleiner Konzentrationen, zu erfassen; andererseits durfte bei den einzelnen Messungen nicht viel Zeit verloren werden, damit die Lösungen nicht zuviel Wasserdampf aus der Luft aufnehmen und so falsche Werte vorgetäuscht wurden. Ferner mußten die Messungen an einer Lösung bei zunehmender Konzentration kontinuierlich durchführbar sein, damit größte Einheitlichkeit erreicht wurde und Umrühren der Lösungen und dergleichen fortfallen. Wenn man sich mit einer Genauigkeit der Dichten bis in die fünfte Dezimale begnügte, die von KOHLRAUSCH und HALLWACHS<sup>1)</sup> entwickelte Methode nach einigen Änderungen die geeignetste Meßmethode für diese Zwecke.

Die Konstruktion der Meßzelle für die Apparatur ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Im Prinzip hat sie die Form eines U-Rohres, dessen beiden Schenkel oben durch ein Querrohr miteinander verbunden sind, so daß in dem Rohr ein Kreislauf möglich ist. Der eine Schenkel ist für die Aufnahme des Schwimmkörpers bestimmt und entsprechend weit gehalten, um Kapillarkräfte und dergleichen störende Einflüsse auszuschalten. In dem anderen Schenkel

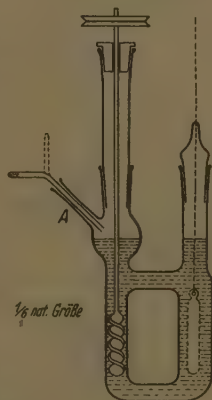


Fig. 1.

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH und HALLWACHS, Wied. Ann. 53 (1894) 15; 56 (1895) 185.

befindet sich ein Spiralrührer, der die ganze Rohrweite ziemlich ausfüllt. Durch den Rührer, der durch einen Schliffkonus luftdicht in die Zelle eingeführt ist, kann innerhalb der Zelle ein beliebig schneller Kreislauf der Flüssigkeit bewirkt werden. Bei *A* befindet sich an einer kugeligen Erweiterung des engen Rohrschenkels ein Ansatzstutzen, durch den die Substanzen in die Lösung gebracht werden. Das geschieht bei festen Substanzen entweder durch gebogene Röhrchen in der Figur gezeichnet) oder in Form von Tabletten. Die Propionsäure wurde mit einer in einem Kölbchen eingeschliffenen Pipette zugebracht und durch Wägung des Kölbchens mit Pipette die zugefügte Säuremenge ermittelt.

Die Zelle stand während der Messungen in einem Thermostaten, der mit Glühlampen geheizt wurde. Seine Temperatur wurde mit einem BECKMANN-Thermometer dauernd beobachtet und konnte während einer Messungsreihe mit einiger Sorgfalt auf  $20^{\circ}00' \pm 0.1^{\circ}$  konstant gehalten werden. Nach Einsetzen der Zelle wurde er Thermostat, der außen ganz mit 3-cm-Filzplatten belegt war, vollkommen mit Asbesttafeln abgedeckt, eine Maßnahme, die zur Erreichung der Temperaturkonstanz wesentlich beigetragen hat.

Über dem Thermostaten stand auf einem Eisengerüst zur Messung des Auftriebes des Schwimmers eine Analysenwaage, die 0.000 g sicher zu wägen und 0.00005 g gut zu schätzen gestattete.

Die Aufhängung des Schwimmkörpers machte anfänglich Schwierigkeiten, bis in einem 0.02 mm starken Platindraht das geeignete Aufhängemittel gefunden war. Bis auf die Durchführungsöffnung für den Aufhängefaden, ein wenige Quadratmillimeter großes Loch, war die Zelle mit Schliffen völlig von der Luft abgeschlossen.

#### b) Gang der Messungen.

Der Verlauf einer Messungsreihe war folgender. In die gut gereinigte und ausgeheizte Zelle wurde reines Lösungsmittel hindestilliert, mehrmals mit diesem ausgespült, und dann erst die für die Messung nötige Menge Lösungsmittel aufgefangen und gewogen. Nachdem dann die Zelle in den Thermostaten gesetzt, der Schwimmkörper und der Rührer eingesetzt waren, konnte nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes mit der ersten Messung begonnen werden. Nach und nach erfolgte dann die Zugabe der Substanz bis nahe an die Sättigungsgrenze. Eine solche Messungsreihe nahm je nach Löslichkeit der Substanzen, 2 bis 3 Stunden in Anspruch.

### c) Die Substanzen.

Die Vorbehandlung der Lösungsmittel erforderte größte Vorsicht und Sauberkeit. Es wurde von den Lösungsmitteln stets eine größere Menge beschafft, um einen einheitlichen Ausgangsstoff zu haben. Benzol und Cyclohexan wurden zunächst umkristallisiert. Dann schloß sich ein längeres Kochen über Natrium oder Phosphor-oxoxyd an (etwa 6 Stunden). Nachdem dann die Lösungsmittel destilliert waren, wurden sie über Trockenmitteln aufgefangen und in diesen dann nochmals in die Meßzelle destilliert. Nach dieser Behandlung waren die Dichten der Lösungsmittel bis auf die 5. Dezimale konstant und konnte man annehmen, daß das vor allem störende Wasser aus den Lösungsmitteln entfernt war. Beim Cyclohexan mußte von diesem Verfahren abgesehen werden, da es zu leicht Umwandlungen unterliegt. Ein an und für sich schon sehr reines Ausgangsprodukt von der Firma Haardt & Co. wurde 3 bis 4 Wochen über Natrium unter mehrmaligem Umschütteln stehen gelassen. Danach war die nötige Trockenheit des Lösungsmittels erreicht.

Die organischen Säuren wurden als garantiert reine Präparate bezogen und wiesen einen hinreichend hohen Reinheitsgrad auf, so daß sich eine besondere Reinigung erübrigte. Lediglich die Propionsäure steht an Reinheit hinter den anderen Säuren zurück. Während des Wägens und Einbringens hat die stark hygroskopische Säure die Eigenheit, Wasser anzuziehen. Dadurch entsteht bei den Werten der Propionsäurelösungen eine größere Streuung als bei den Werten der anderen Säurelösungen.

### d) Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Bei den wiedergegebenen Werten handelt es sich um extrapolierte Mittelwerte. Jede Reihe wurde durchschnittlich 5 mal gemessen, so daß die Extrapolation aus rund 90 Meßpunkten vorgenommen werden konnte. Sie erfolgte graphisch auf großen Millimeterpapier in einem Maßstabe, der der Meßgenauigkeit angepaßt war. Die Streuung der Meßpunkte war sehr gering und ging nur bei den Werten der Propionsäure über die 5. Dezimale hinaus.

Über die Genauigkeit der in den folgenden Tabellen gegebenen Werte läßt sich noch erwähnen, daß das Verhältnis von Auftrieb

zu Gewicht des Schwimmkörpers, bei möglichst großem Volumen stets so gewählt war, daß es möglichst nahe 1 war. Z. B. bei einem Schwimmer von 10 g Gewicht und etwa 9 cm<sup>3</sup> Volumen betrug der Auftrieb rund 8 g. Danach war also die kleinste Dichteänderung, die mit Sicherheit gemessen werden konnte:  $\Delta d = 0.00001$ . Dementsprechend sind alle Werte der folgenden Tabellen bis auf  $\pm 0.0001$  genau.

In Benzol.

Schmelzpunkt 5.45° C.  $d_0 = 0.87688$ .  $t = 20.0^\circ$  C.

gMol Säure 1000 g Benzol	Säure			
	Zimtsäure	Laurinsäure	Benzoessäure	Propionsäure
0.005	0.87701	0.87681 <sub>0</sub>	0.87698	0.87692
0.010	0.87721	0.87681 <sub>4</sub>	0.87708	0.87695
0.015	0.87728	0.87681 <sub>6</sub>	0.87720	0.87699
0.020	0.87742	0.87681 <sub>8</sub>	0.87734	0.87703
0.025	0.87757	0.87682 <sub>0</sub>	0.87747	0.87706
0.030	0.87770	0.87682 <sub>2</sub>	0.87759	0.87710
0.035	0.87783	0.87682 <sub>5</sub>	0.87772	0.87713
0.040	0.87795	0.87682 <sub>7</sub>	0.87784	0.87716
0.045	0.87811	0.87683 <sub>0</sub>	0.87797	0.87720
0.050	0.87823	0.87683 <sub>2</sub>	0.87806	0.87723
0.060	0.87851	0.87683 <sub>4</sub>	0.87833	0.87730
0.070	0.87878	0.87683 <sub>7</sub>	0.87860	0.87737
0.080	0.87907	0.87684 <sub>0</sub>	0.87885	0.87744
0.090	0.87933	0.87684 <sub>5</sub>	0.87910	0.87751
0.100	0.87961	0.87685 <sub>0</sub>	0.87935	0.87758
0.110	0.87989	0.87685 <sub>2</sub>	0.87960	0.87764
0.120	0.87998	0.87685 <sub>4</sub>	0.87985	0.87772
0.130	0.88044	0.87685 <sub>8</sub>	0.88012	0.87776
0.140	0.88072	0.87686 <sub>0</sub>	0.88035	0.87784
0.150	0.88100	0.87686 <sub>3</sub>	0.88065	0.87792
0.160	0.88127	0.87686 <sub>8</sub>	—	0.87797
0.180	0.88177	0.87687 <sub>3</sub>	—	0.87809
0.200	0.88239	0.87688 <sub>0</sub>	—	0.87822
0.225	0.88307	0.87689 <sub>0</sub>	—	0.87835
0.250	0.88378	0.87690 <sub>0</sub>	—	0.87851
0.275	0.88448	0.87691 <sub>0</sub>	—	0.87864
0.300	0.88518	0.87692 <sub>0</sub>	—	0.87879
0.350	—	0.87695 <sub>0</sub>	—	0.87910
0.400	—	—	—	0.87937
0.450	—	—	—	0.87965
0.500	—	—	—	0.87993
0.600	—	—	—	0.88048

## In Dioxan.

Schmelzpunkt  $11.7^{\circ}\text{C}$ .  $d_0 = 1.03364$ .  $t = 20.0^{\circ}\text{C}$ .

100 g Dioxan	Säure			
	Zimtsäure	Laurinsäure	Benzoessäure	Propionsäure
0.005	1.03375	1.03348	1.03377	1.03362
0.010	1.03385	1.03331	1.03386	1.03361
0.015	1.03394	1.03312	1.03395	1.03361
0.020	1.03404	1.03292	1.03403	1.03360
0.025	1.03415	1.03272	1.03412	1.03359
0.030	1.03424	1.03256	1.03421	1.03358
0.035	1.03435	1.03240	1.03429	1.03357
0.040	1.03444	1.03220	1.03437	1.03356
0.045	1.03453	1.03201	1.03444	1.03355
0.050	1.03463	1.03184	1.03452	1.03354
0.060	1.03482	1.03148	1.03468	1.03352
0.070	1.03498	1.03111	1.03483	1.03350
0.080	1.03515	1.03076	1.03498	1.03348
0.090	1.03532	1.03042	1.03514	1.03347
0.100	1.03549	1.03007	1.03530	1.03345
0.110	1.03566	1.02970	1.03547	1.03343
0.120	1.03583	1.02935	1.03562	1.03341
0.130	1.03600	1.02900	1.03578	1.03339
0.140	1.03617	1.02865	1.03593	1.03337
0.150	1.03634	1.02830	1.03609	1.03336
0.160	1.03650	1.02796	1.03625	1.03334
0.180	1.03684	1.02728	1.03657	1.03330
0.200	1.03717	1.02661	1.03688	1.03327
0.225	1.03759	1.02581	1.03728	1.03323
0.250	1.03799	1.02500	1.03766	1.03318
0.275	1.03840	1.02421	1.03805	1.03314
0.300	1.03879	1.02346	1.03843	1.03310
0.350	1.03962	1.02200	1.03911	1.03302
0.400	1.04042	1.02053	1.03998	1.03294
0.450	1.04126	1.01909	1.04076	1.03286
0.500	—	—	1.04153	1.03278
0.600	—	—	—	1.03263

## In Cyclohexan.

Schmelzpunkt  $6.1^{\circ}\text{C}$ .  $d_0 = 0.77910$ .  $t = 20.0^{\circ}\text{C}$ .

100 g Cyclohexan	Säure		gMol Säure 1000 g Cyclohexan	Säure	
	Laurin- säure	Propion- säure		Laurin- säure	Propion- säure
0.005	0.77915	0.77915	0.120	0.78109	0.78019
0.010	0.77921	0.77920	0.130	0.78126	0.78029
0.015	0.77930	0.77924	0.140	0.78143	0.78036
0.020	0.77939	0.77928	0.150	0.78160	0.78047
0.025	0.77948	0.77933	0.160	0.78177	0.78056
0.030	0.77956	0.77938	0.180	0.78211	0.78074
0.035	0.77965	0.77943	0.200	0.78244	0.78092
0.040	0.77973	0.77947	0.225	0.78286	0.78116
0.045	0.77982	0.77952	0.250	0.78327	0.78138
0.050	0.77990	0.77955	0.275	0.78368	0.78161

## In Cyclohexan (Fortsetzung).

Schmelzpunkt 6'1° C.  $d_0 = 0.77910$ .  $t = 20.0^\circ$  C.

gMol Säure 1000 g Cyclohexan	Säure		gMol Säure 1000 g Cyclohexan	Säure	
	Laurin- säure	Propion- säure		Laurin- säure	Propion- säure
0.060	0.78007	0.77965	0.300	0.78410	0.781
0.070	0.78024	0.77974	0.350	0.78493	0.782
0.080	0.78041	0.77983	0.400	0.78575	0.783
0.090	0.78058	0.77992	0.450	0.78665	0.784
0.100	0.78075	0.78001	0.500	—	0.785
0.110	0.78092	0.78011	0.600	—	0.786

In den folgenden Tabellen sind für den Vergleich die scheinbaren Molvolumina, nach KOHLRAUSCH berechnet, zusammengestellt.

## In Benzol. Molvol. = 89.0.

gMol Säure 1000 g Benzol	Säure			
	Propion- säure	Laurin- säure	Benzoe- säure	Zimt- säure
0.01	73.0	228.0	108.0	133.5
0.05	74.8	227.9	106.5	133.0
0.10	75.1	227.9	106.4	133.0
0.15	75.3	227.9	106.2	132.5
0.20	75.5	227.8	—	132.2
0.25	75.7	227.8	—	132.0
0.30	75.9	227.8	—	131.6
0.40	76.1	—	—	—
0.50	76.2	—	—	—
0.60	76.3	—	—	—

## In Dioxan. Molvol. = 85.2.

gMol Säure 1000 g Dioxan	Säure			
	Propion- säure	Laurin- säure	Benzoe- säure	Zimt- säure
0.01	71.3	225.0	98.0	124.0
0.05	71.4	227.8	101.6	124.6
0.10	72.7	227.9	102.5	125.8
0.15	73.0	228.2	102.6	126.0
0.20	73.0	228.2	102.6	126.3
0.25	73.1	227.9	102.6	126.5
0.30	73.2	227.7	102.7	126.7
0.40	73.2	227.3	102.6	126.4
0.50	73.3	—	102.5	—
0.60	73.3	—	—	—



In Cyclohexan. Molvol. = 107·8.

gMol Säure 1000 g Cyclohexan	Säure	
	Propionsäure	Laurinsäure
0·01	80·6	234·0
0·05	80·5	230·0
0·10	80·2	229·3
0·15	80·0	229·1
0·20	79·9	228·6
0·25	80·0	228·3
0·30	79·6	228·0
0·40	79·6	227·6
0·50	79·4	—
0·60	79·1	—

In der graphischen Darstellung der Dichtewerte ersieht man, daß Dichte nicht streng linear mit der Konzentration zu- oder abnimmt, sondern die Kurven weisen leichte Krümmungen auf. Die Mischungsregel für die Additivität der Dichtewerte trifft also nur näher zu. Diese Abweichungen finden sich, wenn auch nur sehr gering, in den Werten für die scheinbaren Molvolumina wieder. Da die Abweichungen der Dichtekurven der verschiedenen Säuren in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark sind, kann man wohl annehmen, daß die Natur des Lösungsmittels eine — wenn hier auch nur schwach sichtbar — bedeutende Rolle bei der Bildung der „Lösungs-plexe“ spielt. Weiteren Aufschluß über die Größe und Richtung des Einflusses können erst die Untersuchungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge bringen, die an den gleichen Lösungen unter genau den gleichen Umständen wie bei den Dichtemessungen angestellt wurden. Irgendwelche Unstetigkeiten im Gang der Dichten mit der Konzentration, auch bei den kleinsten Konzentrationen, konnten nicht in dem durchgemessenen Konzentrationsbereich festgestellt werden.

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir durch ihre Unterstützung die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglichte, meinen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. K. FREDENHAGEN für Anregung und Förderung während der Durchführung der Arbeiten.

Greifswald, Chemisches Institut, physikalisch-chemische Abteilung.

März 1938

## Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus



### III. Über den experimentellen Nachweis der Elementarvorgänge des zusammengesetzten Prozesses.

Von

J. Zawadzki und S. Bretsznajder.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 38.)

Es werden die beim Studium des Verlaufes der Reaktion  $A_{\text{fest}} + B_{\text{Gas}} = C_{\text{fest}}$  beobachteten Hysteresiserscheinungen und die dabei auftretenden Scheingleichgewichte besprochen. Der Unterschied zwischen diesen, durch den langsamen Verlauf eines Teilprozesses der zusammengesetzten Reaktion bedingten, und den früher beschriebenen, durch strukturelle Einflüsse verursachten, Scheingleichgewichten wird ausführlich diskutiert.

Sorptionsvorgänge von Gas am Oxyd werden an Hand von Beispielen behandelt und es wird auf zwei Typen der Sorption hingewiesen, deren einer als Teilprozeß im Laufe der Carbonatbildung und Zersetzungsreaktion, der andere — sorbieraktivierte Sorption — als Nebenprozeß aufzufassen ist.

Die weiteren Elementarprozesse des Gitterumbaues werden im Zusammenhang mit der Frage der Keimbildungsgeschwindigkeit auf Grund von gesammeltem Versuchsmaterial besprochen.

#### Einleitung.

Einen wesentlichen Fortschritt beim Studium des Verlaufes der chemischen Reaktionen, insbesondere der Reaktionsgeschwindigkeit, brachte die Erkenntnis, daß die chemischen Reaktionen meistens zusammengesetzte Prozesse sind, und daß die chemischen Gleichungen nur das Endresultat mehrerer Teilvorgänge angeben. Um den wirklichen chemischen Vorgang kennenzulernen, ist es notwendig, in den Mechanismus der Reaktion tiefer einzudringen und die zusammengesetzten Prozesse aufzulösen.

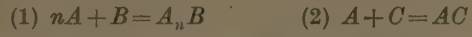
Daß heterogene Reaktionen zwischen festen Phasen und Gasen zusammengesetzte Prozesse sind, ist ohne weiteres klar; dagegen muß gesagt werden, daß die hier liegenden Verhältnisse viel komplizierter sind, als man denken könnte, und aus diesem Grunde großes theoretisches Interesse bieten. Unter den zusammengesetzten Reaktionen sind Folge- und Nebenreaktionen zu unterscheiden.

a) Eine nach folgendem Schema:



o insgesamt  $A + B + C = ABC$  verlaufende Reaktion wird Folge-  
ktion genannt (Typus I).

b)  $(n+1) A + B + C = A_n B + AC$  oder getrennt:



das Schema einer Nebenreaktion (Typus II).

Führt der Verlauf der zusammengesetzten Reaktion zum Gleich-  
vicht, so gilt für eine Folgereaktion:

$$\begin{aligned} A + B + C &= ABC & K &= \frac{[ABC]}{[A][B][C]}, \\ A + B &= AB & K_1 &= \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \text{und} \quad K = K_1 \cdot K_2, \\ AB + C &= ABC & K_2 &= \frac{[ABC]}{[AB][C]}. \end{aligned}$$

Der Gleichgewichtszustand der zusammengesetzten Reaktion ist  
gleich der Gleichgewichtszustand der einfachen Reaktionen (1)  
l (2).

Dasselbe gilt auch für eine Nebenreaktion; es ist dort:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[A_n B][AC]}{[A]^{n+1}[B][C]}, \\ K_1 &= \frac{[A_n B]}{[A]^n[B]}, & K &= K_1 \cdot K_2, \\ K_2 &= \frac{[AC]}{[A][C]}. \end{aligned}$$

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der Reaktionsgeschwindig-  
ten, so kann folgendes festgestellt werden: Ist die Reaktions-  
chwindigkeit (1) bei bestimmten Bedingungen sehr groß im Ver-  
ch mit der Reaktionsgeschwindigkeit (2), so wird sehr bald das  
Gleichgewicht für die Reaktion (1) erreicht, dagegen kann die Ent-  
fernung vom Gleichgewichte für die Reaktion (2) noch sehr groß  
bleiben.

Mit dem weiteren sehr langsamen Verlauf der zusammengesetzten  
ktion ist im Falle der Folgereaktion der Verlauf der Reaktion (1)  
der Richtung nach rechts verbunden; — im Falle der Nebenreak-  
tion umgekehrt — von rechts nach links, das verschwindende  $A$  wird  
zu  $A_n B$  zurückgebildet. Wir haben es hier mit Reaktionen mit vor-  
gerem Gleichgewicht zu tun. Wird der Verlauf eines zusammen-  
gesetzten Prozesses, dessen Teilprozeß 2 sehr langsam ist, z. B. in der

Weise verfolgt, daß der Druck von  $A$  gemessen wird (z. B. der Druck von  $CO_2$  bei der Zersetzung von  $CaCO_3$ ), so beobachtet man im Moment der Erreichung des Gleichgewichtes des Prozesses 1 (z. B. Sorption an der Oberfläche) einen Stillstand. Eine zur Prüfung, ob Gleichgewicht vorliegt, angewandte sehr kleine Änderung eines Parameters (z. B. der Temperatur) in der einen oder anderen Richtung verursacht eine entsprechende Änderung der Gleichgewichtslage der Reaktion (1), also eine Druckänderung von  $A$ . Wird die Reaktion (2) durch die angewandte sehr kleine Änderung der Temperatur nicht sehr stark beschleunigt, so wird eine Druckzunahme von  $A$  beobachtet, trotzdem der Verlauf der Gesamtreaktion in der Richtung des Gleichgewichtes ein Verschwinden von  $A$  und somit eine Druckabnahme nach sich ziehen sollte. — Wir beobachten das Gleichgewicht der Reaktion (1), nicht aber das der zusammengesetzten Reaktion. In der letzten sind das scheinbare Gleichgewichte. Der Mechanismus der Reaktionen ist uns nicht immer bekannt; tritt die Erscheinung der scheinbaren Gleichgewichte auf, so ist das ein Beweis, daß es sich um eine zusammengesetzte Reaktion handelt, — öfters kann das der Fall sein, den Mechanismus der zusammengesetzten Reaktion aufzusuchen.

Wir können uns noch einen zusammengesetzten Prozeß von folgendem Typus (III) vorstellen:

- (1)  $A + B = [AB]$  aktiv
- (2)  $[AB]$  aktiv  $\rightarrow AB$ .

Es kann auch eine ganze Reihe aktiver Formen auftreten. Dieser Prozeß kann im ganzen für sich ein Teilprozeß einer Folge-reaktion sein. Ist die Geschwindigkeit von (1) sehr groß im Vergleich zu (2), so ist wieder Gelegenheit zum Auftreten scheinbarer Gleichgewichte gegeben.

Das besprochene Schema kann auch auf zusammengesetzte Prozesse angewandt werden, welche zwar chemisch gesprochen als Additionen  $A + B = AB$  aufgefaßt werden, in Wirklichkeit aber in Teilvorgänge auflösbar sind. Dazu gehören gerade die Reaktionen zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase (z. B. Bildung von Carbonat aus Oxyd und  $CO_2$  und die umgekehrte Reaktion der Carbonatzersetzung).

Es sind dort mehrere Teilvorgänge zu unterscheiden. Bei der Carbonatherstellung aus  $CaO$  und  $CO_2$  muß die Kohlensäure

endwelcher Form durch die  $\text{CaO}$ -Oberfläche gebunden werden; es geht darauf der Abbau des  $\text{CaO}$ -Gitters und die Bildung des  $\text{CaCO}_3$ -Gitters. Umgekehrte Vorgänge, also Abbau des  $\text{CaCO}_3$ -Gitters, Sorption von  $\text{CO}_2$  und die Bildung des  $\text{CaO}$ -Gitters treten bei der  $\text{CO}_3$ -Zersetzung auf. Als Nebenprozeß bei der Carbonatzersetzung nun, wie weiter gezeigt wird, eine stark aktivierte Sorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{CaO}$  (eventuell die Bildung von Oberflächenverbindungen) auftritt. Im Verlauf der Reaktion treten durch die Struktur der Realkristalle bedingte Komplikationen ein, welche zu den aktiven Zentren entsprechenden Scheingleichgewichten (Typus III) führen können. Der Dampfdruck, die Löslichkeit und die Zersetzungsspannung der Kristallphasen ist von der Teilchengröße abhängig. Dieses Verhalten wird dadurch verursacht, daß sich um so mehr Bausteine des Gitters in einer anderen Lage befinden als die Lage am äußeren Kristall, je kleiner der Kristall ist. Es fällt aber noch die Tatsache ins Gewicht, daß Realkristalle keine ideale Struktur besitzen. Der Begriff der Teilchengröße wird bei der Behandlung von Realkristallen mit einer Mosaikstruktur und von Verwachsungskonglomeraten verschwommen, aber die Zahl der Bausteine, deren Abtrennungsschwierigkeit höher ist, als diejenige am halben ideal gebauten Kristall, wächst schnell mit dem Grad der Irregularität der Kristallstruktur. Aus diesem Grunde ist der Dampfdruck und somit auch die Zersetzungsspannung der feindispersen Kristallsysteme mit unregelmäßiger Struktur höher als der normale Gleichgewichtsdruck.

In einer Arbeit<sup>1)</sup> über den Verlauf der Reaktionen zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  wurde auf das Vorkommen der durch strukturelle Einflüsse verursachten scheinbaren Gleichgewichte aufmerksam gemacht. Es wurde nämlich darauf hingewiesen, daß, wenn die Reaktion in großer Entfernung vom Gleichgewicht in Gang gesetzt wird, die neue Phase (B.  $\text{CaCO}_3$ ) zuerst in Form sehr kleiner Gebilde (Keime) erscheint, deren Zersetzungsdruck viel größer ist als der Zersetzungsdruck größerer Kristalle, und die aus diesem Grunde nur bei einer Überhitzung entstehen können und allmählich langsam in Endprodukte mit kleinerem und von der Größe praktisch unabhängigem Zersetzungsdruck übergehen.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) 1932, 271. BRETSZNAJDER, Roczniki Chemii 12 (1932) 551, 799. J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 60, 79. J. ZAWADZKI, Roczniki Chemii (1934) 823.

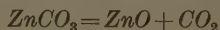
Die dargelegten Überlegungen wurden auch zur Erklärung er beim Studium der Reaktionsgeschwindigkeit beobachteten Tatsachen herangezogen.

Beim weiteren Studium zeigte es sich aber, daß auf diese Weise nicht alle Beobachtungen restlos zu erklären sind, und daß unsere ersten Ausführungen einer Erweiterung und einer Korrektur bedürfen. Es wurden Scheingleichgewichte beobachtet, welche im Sinne von Typus III in der oben angegebenen Weise nicht erklärt werden konnten, dagegen sehr gut in das Schema von Typus I, also einer zusammengesetzten Folgereaktion mit schnellem Verlauf des ersten Elementarprozesses (Sorption des  $CO_2$  am  $CaO$ ) und langsamem zweiten Elementarprozeß (Abbau der alten und Bildung der neuen Kristallphase) paßten.

#### Scheingleichgewichte als Folge des langsamen Verlaufs eines Elementarprozesses.

Es soll zuerst über das Tatsachenmaterial berichtet werden. Beim Studium der Reaktionen  $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + \text{Gas}$  haben wir überall, wo es nur möglich war, Gleichgewichte bestimmt und zwar immer von beiden Seiten, d. h. so, daß z. B. beim System  $CaO, CO_2$  die Gleichgewichtslage sowohl durch Zersetzung von reinem  $CaCO_3$ , als auch die Reaktion von  $CaO$  mit  $CO_2$  erreicht wurde. In dieser Weise wurden Gleichgewichte bestimmt bei der Einwirkung von  $SO_2$  oder Schwefel auf  $CaO$ ;  $SO_3$  auf  $CaO$ ;  $CO_2$  auf  $CdO$ , durch Zersetzung von  $CaSO_4$ , des Systems  $CaS + 3 CaSO_4$ ; von  $CaCO_3$  und  $CdCO_3$ .

Beim Studium der Einwirkung von  $SO_2$ , Schwefel oder  $CO_2$  auf  $CaO$ -Pulver waren die Gleichgewichtsdrucke leicht von beiden Seiten erreichbar (bewegliche Systeme), dagegen beobachteten wir stets eine sehr langsame Einstellung des Gleichgewichtes beim Zersetzen von Calcitkristalle von etwas größerer Korngröße und des  $CdCO_3$  (insbesondere, wenn es sich um eine lange vorerhitzte Probe des gefällten  $CdCO_3$  handelte) (unbewegliche Systeme). Diese langsame Einstellung wurde beobachtet, trotzdem die Wahl der Versuchsanordnung (kleines Gasvolumen, große angewandte Mengen) der schnellen Einstellung günstig war. Als Grenzfall ist  $ZnCO_3$  zu betrachten<sup>1)</sup>. Es ist uns überhaupt nicht gelungen, das Gleichgewicht der Reaktion



zu bestimmen.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI und A. ULIŃSKA, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) 1938, 62.



Das schnelle Einstellen des Gleichgewichtes wird allgemein bei hohen Temperaturen, z. B. bei der Einwirkung von Schwefel und  $SO_2$  auf  $CaO$  und bei Reaktionen mit Teilchen von sehr kleinen Dimensionen (Einwirkung von  $CO_2$  auf  $CaO$ -Pulver und Zersetzen des in der Hitze gebildeten Carbonats) beobachtet; gerade bei diesen Systemen tritt die früher beschriebene Erscheinung der Scheingleichgewichte ein. Die langsame Einstellung erfolgt hauptsächlich bei Reaktionen, welche bei niedrigen Temperaturen verlaufen (Zersetzung von  $CdCO_3$  und  $ZnCO_3$ ) oder, wo die Ausgangsprodukte in Form von ziemlich groben Kristallen angewandt werden (Calcitkristalle).

In den letzten Fällen stoßen wir auf eine Erscheinung, welche im ersten Augenblick an die früher besprochenen scheinbaren Gleichgewichte erinnerte, aber bei näherem Studium ein ganz anderes Verhalten zeigte. Um den Gleichgewichtsdruck von  $CdCO_3$ , z. B. bei  $33^\circ C$  in der üblichen Anordnung zur Messung des Gleichgewichtsdruckes mittels eines Manometers zu bestimmen, wurde  $CdCO_3$ , welches längere Zeit bei konstanter Temperatur von  $338^\circ C$  gehalten wurde und keine Änderungen des Druckes mit der Zeit zeigte, auf  $33^\circ C$  langsam erhitzt, so daß das Steigen der Temperatur um  $18^\circ C$  etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde dauerte. Parallel mit der Erhöhung der Temperatur wurde ein Steigen des Druckes wahrgenommen. Nach dem Erreichen von  $356^\circ C$  wurde die Temperatur längere Zeit konstant gehalten. Der Druck stieg einige Zeit langsam weiter, die Zersetzungsgeschwindigkeit konnte somit nicht der Geschwindigkeit der Temperaturzunahme folgen. Nachdem schließlich, z. B. etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang der Druck ( $p_1$ ) konstant blieb, wurden zur Prüfung, ob Gleichgewicht liegt, nacheinander Temperaturänderungen in engen Grenzen  $\pm 1^\circ$  bis  $2^\circ$  vorgenommen. Es zeigte sich, daß parallel mit der Temperaturänderung auch eine Druckänderung im entsprechenden Sinne eintrat; diese Druckänderung war viel größer, als es der thermischen Ausdehnung des Gases entsprechen würde. Nach der Rückkehr auf  $33^\circ C$  ging der Druck auf den Wert  $p_1$  wieder zurück. Es lag nahe anzunehmen, daß der Gleichgewichtsdruck bei  $356^\circ C$  erreicht wurde. Das war aber nicht der Fall. Wurde nämlich jetzt auf  $370^\circ C$  erhitzt, so wurde bei dieser Temperatur in derselben Weise die Druckkonstanz erreicht, und dann später wieder auf  $356^\circ C$  abgekühlt, so zeigte sich ein analoges Verhalten wie vorher beim Erwärmen von  $338^\circ C$  auf  $356^\circ C$ , doch war jetzt der beobachtete konstante Druck  $p_2$  viel höher als der bei der ersten Messung erhaltene Wert  $p_1$ . Wurde

aber die Temperatur längere Zeit (mehrere Tage oder Wochen je nach der Versuchstemperatur) streng konstant gehalten oder wurden sehr kleine Erhöhungen und Erniedrigungen der Temperatur ( $\pm 1^\circ$ ) vorgenommen, so ging schließlich der Druck auf einen Wert  $p_0$  hinunter, wobei  $p_2 > p_0 > p_1$ . Dieser Wert  $p_0$  konnte auch während der Periode des Temperaturanstieges in analoger Weise als Endwert erreicht werden und ist somit als wirklicher Gleichgewichtsdruck des Systems bei  $356^\circ \text{C}$  aufzufassen. Bei  $p_1$  und  $p_2$  handelte es sich dagegen nur um scheinbare Gleichgewichte (Tabelle 1).

Die Messungen  $\downarrow$  wurden in der Weise ausgeführt, daß das ursprünglich erhitzte System auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde; die Messungen  $\uparrow$  umgekehrt, die gewünschte Temperatur wurde durch Erhitzen eines ursprünglich kälteren Systems erreicht; die Messungen  $\rightleftharpoons$  entsprechen einem Zustand, der bei längerem Anhalten der Temperatur ( $356^\circ \text{C}$ ) sich endgültig eingestellt hat.

Tabelle 1.

Temperatur	Druck	
338	389	
$\uparrow$ 356	674	
356	681	
358	690	$p_1 = 680$
356	679	
370	1170	
356	776	
357	787	
$\downarrow$ 354	769	$p_2 = 777$
356	777	

Man sieht, daß je nach der Vorbehandlung des Systems verschiedene Gleichgewichte auftraten.

358	744	
356	724	
$\rightleftharpoons$ 353	685	$p_0 = 725$
356	726	

Der letzte Zustand konnte als Endzustand nach längerem Andauern der Temperaturkonstanz bei  $356^\circ$  sowohl in der Messungsreihe  $\uparrow$ , als auch in der Messungsreihe  $\downarrow$  erreicht werden.

Dasselbe Verhalten wurde beim Studium im weiteren Temperaturintervall verfolgt; die Ergebnisse derartiger Messungen sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Fig. 1 gibt den zeitlichen Verlauf eines Versuches mit  $\text{CdCO}_3$  an, ähnliche Beobachtungen bei  $\text{CaCO}_3$  (Calcitkristalle) gibt Fig. 2 wieder.

Die beschriebenen Erscheinungen können folgendermaßen kurz zusammengesetzt werden:

1. Das aus  $\text{CdCO}_3$  und  $\text{CdO}$  (oder aus Calcit und  $\text{CaO}$ ) aufgebaute System ist bei bestimmten Bedingungen fähig, kleine Mengen von  $\text{CO}_2$

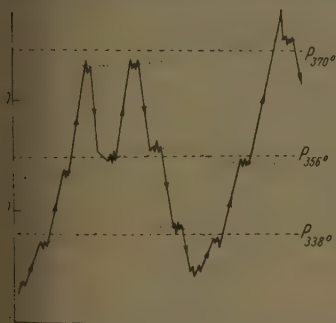


Fig. 1. Scheingleichgewichte Typus I bei Zersetzung und Rückbildung von  $\text{CdCO}_3$ .

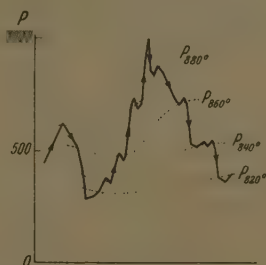


Fig. 2. Scheingleichgewichte Typus I bei Zersetzung und Rückbildung von Calcitkristallen.

er leicht reversibel abzugeben und aufzunehmen (beim Erhitzen und Erkalten um  $1^\circ$  bis  $2^\circ$ ).

2. Wird dagegen das System gezwungen, größere Mengen aufzunehmen oder abzugeben, so geschieht das nicht reversibel; — es treten Hysteresiserscheinungen auf.

Ein durch Temperaturänderung aus dem Gleichgewichtszustand gebrachtes System strebt nach der Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Der Druck fällt oder sinkt, erreicht aber nicht den alten Stand. Die Reaktion und somit die Druckabnahme oder -zunahme wird fast vollständig aufgehalten bei Bedingungen, die von der Gleichgewichtslage sehr weit entfernt sind; die weitere Reaktion erfolgt äußerst langsam, die beobachteten Drucke haben durchweg Eigentümlichkeiten der Gleichgewichtsdrucke (scheinbar reversibler Reaktionsverlauf bei erst kleinen Temperaturveränderungen). Es leuchtet ein, daß es sich mit einem zusammengesetzten Prozeß zu tun haben; es stellt sich reversibel das Gleichgewicht eines Teilprozesses ein, die verschiedenen bei derselben Temperatur beobachteten Gleichgewichtsdrucke sind scheinbare Gleichgewichte.

Wird ein Versuch gemacht, die Zersetzungsdrucktemperaturkurve für ein solches unbewegliches System zu bestimmen, und wird, wie es früher üblich war, so verfahren, daß zuerst die Temperatur sehr langsam erhöht und nach Erreichung der angeblichen Druckkonstante bei bestimmter Temperatur, das Ergebnis der Ablesung in die Tabelle eingetragen wird, und dann später von einem bestimmten Punkt ab wieder abgekühlt und in derselben Weise verfahren, so erhält

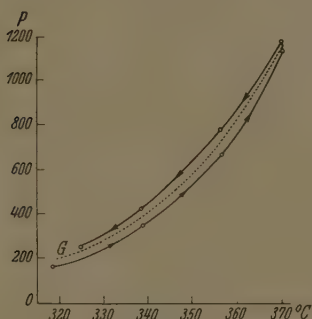


Fig. 3. Scheingleichgewichtsdrucktemperaturkurve beim Erwärmen und Abkühlen (Hysteresiserscheinungen).  $\rightarrow$  bedeutet die Reihenfolge der Ablesungen. Die Gleichgewichtspunkte  $\circ$  sind umkehrbar beim wiederholten Erwärmen und Abkühlen um  $1^\circ$  gefunden worden.

bestimmten Temperatur entsprechenden scheinbaren Gleichgewichtsdrucke eingetragen; die aufgezeichneten Kurven laufen über die eingetragenen Punkte. Durch  $\uparrow$  ist die zeitliche Reihenfolge der Punkte ausgedrückt. Die stark ausgezogene Kurve entspricht der wahren Gleichgewichtsdrucktemperaturkurve. Das Verhalten eines beweglichen Systems, dessen Zersetzung in großer Entfernung vom Gleichgewicht in Gang gesetzt wurde, zeigt im Falle von Typus III eine langsame aber ständige Annäherung an die wahre Gleichgewichtskurve. Die beobachteten scheinbaren Gleichgewichtsdrucke bleiben sowohl beim Erwärmen, als auch beim Abkühlen immer kleiner als der wahre Gleichgewichtsdruck.

man eine Kurve Fig. 3 (vgl. HÜTTIG und LEWINTER)<sup>1)</sup>.

Die Kurven sind beim Erwärmen und Abkühlen verschieden: beide sind Scheingleichgewichtskurven, die wahre Gleichgewichtskurve ist die Kurve  $G$ .

Es handelt sich hier aber um ganz andere Erscheinungen, als diejenigen, welche seinerzeit beschrieben und durch strukturelle Einflüsse erklärt wurden.

Der Unterschied wird durch Fig. 4 klargemacht. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf scheinbare Gleichgewichte vom zuletzt beschriebenen Typus I; die punktierte Kurve auf den früher beschriebenen Typus III. Es sind überall die einer

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG und M. LEWINTER, Z. angew. Ch. 41 (1928) 1034.

Im Falle von Typus I wird beim Erwärmen eher eine Entfernung von der Gleichgewichtskurve beobachtet; wird von einem bestimmten Punkte ab abgekühlt, so durchkreuzt die Kurve der beobachteten Scheinleichgewichtsdrucke die Gleichgewichtskurve und läuft weiter, solange der Vorgang eine Rückbildung des Carbonats ist, links von der Gleichgewichtskurve, d. h. es werden höhere Scheinleichgewichtsdrücke beobachtet als die theoretischen aus der Gleichgewichtskurve hervorgehen. Wird wieder erwärmt, so wiederholt sich das Spiel insofern,

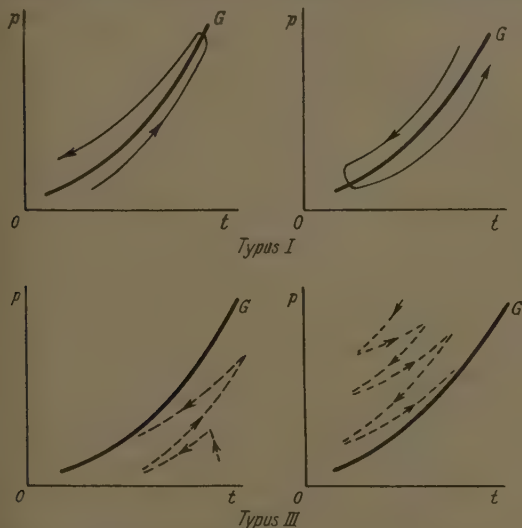


Fig. 4. Scheinleichgewichtskurven vom Typus I und III.

Die Kurve wieder die Gleichgewichtskurve durchkreuzt und wäh- rend des Erwärmens, mit dem eine Zersetzung parallel geht, rechts von dieser Kurve bleibt.

Wird als Ausgangspunkt ein Punkt links der Kurve (die Ab- weichen werden nach Einführung des  $\text{CO}_2$  in das System begonnen) genommen, und das System erwärmt, so läuft im Falle von Typus III die Kurve stets links der Gleichgewichtsdruckkurve, unabhängig davon, ob die Reaktion der Zersetzung beim Erwärmen oder der Rückbildung des Carbonats beim Abkühlen verläuft. Im Falle von Typus I durchkreuzt die auf Grund der beobachteten scheinbaren Gleichgewichte aufgezeichnete Kurve die Gleichgewichtskurve.

Noch besser wird der Unterschied vielleicht aus folgender Beschreibung ersichtlich. Es wird in einem Versuch die Reaktions- $CO_2$ -Bindung am Oxyd bei  $T_1$  studiert. Der Druck fällt immer langsamer und scheint in einem bestimmten Moment bei dem Wert konstant zu bleiben. Eine Erwärmung um  $1^\circ$  zeigt eine kleine Drucksteigerung, eine entsprechende Abkühlung — eine Druckabnahme, das Verhalten scheint das Erreichen der Gleichgewichtslage zu zeigen. Nun wird das System um etwa  $20^\circ$  langsam erwärmt und eine kurze Zeit bei Temperatur  $T_2$  gelassen; parallel mit der Temperaturerhöhung steigt der Druck. Nach kurzer Zeit wird wieder auf  $T_1$  abgekühlt.

Es werden Scheingleichgewichte beobachtet. Sind es aber die in der früheren Arbeit beschriebenen, durch Struktur der gebildeten Phase verursachten Scheingleichgewichte vom Typus III, so wird der Scheingleichgewichtsdruck bei der zweiten Messung niedriger als bei der ersten sein; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Maßnahme wird der normale Gleichgewichtsdruck  $p_0$  erreicht. Im Falle der Scheingleichgewichte des neuen Typus I, die beim Studium der Zersetzung von  $CdCO_3$  und der Calcitkristalle auftreten, erhält man bei der zweiten Messung keine Abnahme des Scheingleichgewichtsdruckes; die Erscheinung wiederholt sich nach jeder Erwärmung und Abkühlung, und um das normale Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen, muß man unbedingt eine ziemlich lange Zeit bei ungefähr konstanter Temperatur bleiben.

Es besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Arten der scheinbaren Gleichgewichte. Um diesen Unterschied klar darzustellen, wollen wir an das in der früheren Arbeit<sup>1)</sup> Gesagte erinnern. Das Studium der Kristallisation aus Lösungen zeigt, daß je nach dem Grad der Übersättigung wir entweder große, gut ausgebildete Kristalle oder ein Gemenge kleiner verwachsener Kriställchen erhalten. Bei großer Übersättigung entstehen leicht Keime, d. h. Kristallisationszentren. In der Nähe des Gleichgewichtes wachsen nur die schon vorhandenen Kristalle. Der Dispersionsgrad und die Struktur der Kristallphase ist von den Bedingungen ihrer Bildung abhängig. Damit in Übereinstimmung kann von einem Zustand großer Übersättigung gesprochen werden, wenn  $CO_2$  unter sehr hohem Druck auf  $CaO$  einwirkt, es bilden sich leicht Keime, es entsteht schließlich ein aus vielen kleinen Kriställchen zusammengesetztes System, dessen Zersetzungsdruck höher als  $p_0$  ist.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETZSNAJDER, loc. cit.



Umgekehrt zeigt ein aus unzersetztem Carbonat und feindispersen  $\text{CaO}$  aufgebautes System, das durch eine im Vakuum in Gang gebrachte teilweise Zersetzung eines fein zerriebenen  $\text{CaCO}_3$  erhalten wurde, zu niedrige Gleichgewichtsdrucke.

Selbstverständlich stellt das angegebene Modell eine Vereinfachung dar. In Wirklichkeit handelt es sich darum, daß im Gebiete der Übersättigung Systeme entstehen, deren kristallinische Struktur unregelmäßig ist. Ein großer Teil der Gitterbausteine hat kleinere Anordnungsarbeiten als die an halbem Kristall liegenden Bausteine; die Oberfläche der festen Phase ist reich an sogenannten aktiven Stellen. Für solche Kristallsysteme sind hohe Dampfdrucke und von der normalen Zersetzungstension abweichende Dissoziationsdrucke charakteristisch.

Wir sprechen in diesem Falle von Scheingleichgewichten, da solche Systeme in solche mit kleinerer Oberflächenenergie allmählich übergehen. Bei passenden Bedingungen (hohe Temperaturen) finden Kristallisationsprozesse statt; kleine Teilchen gehen in größere über, die Struktur wird regelmäßiger, der Gleichgewichtsdruck geht allmählich in  $p_0$  über. Bei einem bestimmten Zustand des Systems, einer bestimmten Struktur der festen Phase und ihrer Oberfläche, können wir aber ebenso gut von einem Gleichgewicht zwischen der festen und der Gasphase sprechen, wie von einem Dampfdruck kleiner Flüssigkeitströpfchen gesprochen wird.

Es dauert eine lange Zeit, auch bei hoher Temperatur und abwechselnder Erwärmung und Abkühlung um einige Grade, bis ein System, dessen Zersetzungsdruck höher oder niedriger als  $p_0$  ist, in ein normales übergeht.

In den auf S. 164 beschriebenen Fällen (Typus I) werden zu scheinbare Gleichgewichtsdrucke immer nur bei der Reaktion der Carbonatbildung, zu niedrige bei der Zersetzungsreaktion beobachtet; das bedeutet aber nichts anderes, als daß beim Verlauf der Reaktion (welche z. B. aus zwei Teilprozessen besteht) noch weit von Gleichgewichte ein Teilprozeß so langsam wird, daß das Gleichgewicht des schnelleren Prozesses eingestellt und der ihm entsprechende Druck gemessen wird.

Das Vorkommen der scheinbaren Gleichgewichte vom Typus III konnte bei unserer Versuchsanordnung nur dann beobachtet werden, wenn sogenannte gut bewegliche Systeme vorlagen, also Systeme, bei denen beim Erwärmen oder Abkühlen sich sofort der der geänderten

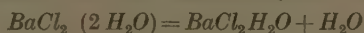
Temperatur entsprechende Druck einstellt. Die Gleichgewichtsdrücke lassen sich in diesem Falle, wenn schon einmal der normale Gleichgewichtsdruck erreicht wurde, parallel zu den Temperaturänderungen bestimmen (also ohne Hysteresis). Das Erreichen des normalen Gleichgewichtsdruckes dauert dagegen, nach vorangehender Reaktion mit starker Übersättigung, sehr lange, trotzdem das System gut beweglich ist. Das muß bedeuten, daß die Reaktionen der Carboanhydratbildung oder -zersetzung selbst, also auch alle Teilprozesse dieser Reaktionen, in diesem Falle sehr schnell verlaufen; der Prozeß aber, welcher sehr langsam ist und sehr langsame Änderungen des Gleichgewichtsdruckes verursacht, ist ein ganz anderer Vorgang (Verschiebung der kleinen Gebilde zugunsten der größeren, Änderung der Struktur der Kristallphase und der damit verbundenen Verschiebung des Gleichgewichtes).

Im Gegensatz dazu werden die scheinbaren Gleichgewichte vom Typus I nur bei unbeweglichen Systemen beobachtet; der Vorgang ist durch Hysteresiserscheinungen charakterisiert und kann nur auf die Langsamkeit eines Teilprozesses des zusammengesetzten Teilprozesses der Bildung der neuen Phase zurückgeführt werden. Diese langsamen Teilprozesse sind Abbau des alten und Bildung des neuen Kristallgitters. Wir stoßen hier auf die Frage der Keimbildungsgeschwindigkeit; auch der Zeitverlauf des Kristallwachstums wird durch die Geschwindigkeit der Bildung der zweidimensionalen Keime bedingt. Im allgemeinen ist für das Auftreten der scheinbaren Gleichgewichte vom Typus III alles das günstig, was schnelle Keimbildung und schnelle Reaktion verursacht (hohe Temperatur, große Entfernung vom Gleichgewicht beim Ansetzen der Reaktion, kleine Keime mit an aktiven Stellen reicher Oberfläche usw.). Für Erscheinungen vom Typus I ist umgekehrt alles ungünstig, was die Keimbildung beschleunigt.

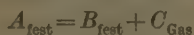
Das Auftreten der beiden Arten der scheinbaren Gleichgewichte macht die Diskrepanzen zwischen den von verschiedenen Autoren für dieselbe Substanz gefundenen Zersetzungsdrucktemperaturkurven erklärlich. Sowohl die ältere Methode der Zersetzungsdruckbestimmung (Ablese der sich bei konstanter Temperatur einstellenden Drucke) wie die später von CENTNERSZWER und Mitarbeitern untersuchte (das Ablese der Temperatur, bei welcher beim bestimmten Druck die Reaktion einsetzt) schließt ein Verwechseln der scheinbaren und wahren Gleichgewichtsdrucke nicht aus.

Bei schlecht beweglichen Systemen gibt die erste Methode zu niedrige Drucke, die zweite zu hohe Temperaturen. Bei gut beweglichen Systemen können Störungen vom Typus III auftreten. Die Bestimmung des Gleichgewichtes der Reaktionen  $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + C_{\text{Gas}}$ , führt zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben. Um brauchbare Werte zu erhalten, muß man unbedingt diese Werte von beiden Seiten, einmal von reinem A, das andere Mal von  $B + C$  ausgehend, bestimmen suchen.

Wir haben, wie bereits oben erwähnt, seinerzeit versucht, bei der Berechnung der — durch die während der Reaktion eintretende Bildung einer vorübergehenden Struktur der neuen Phase bedingten — Scheingleichgewichte, auf Grund der Umwandlungen dieser Struktur, die bei dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit beobachteten Tatsachen zu erklären. In ähnlicher Weise, also durch vorgesehene Struktur der festen Phasen, will auch BALAREW<sup>1)</sup> seine Beobachtung erklären, daß die Geschwindigkeit der Reaktion



stark abweichendem Druck auf Null heruntergeht, je nachdem Zersetzung oder die Bildung des an Wasser reicheren Hydrats versucht wird. Diese Erklärung ist nicht richtig. Daß Erscheinungen, welche durch die Struktur der festen Phase bedingt sind, kommen, haben wir öfters betont und sehr gut nachweisen können. Die Ursache aber der Reaktionsstockung nicht weit vom Gleichgewicht in schlecht beweglichen Systemen, welche nicht bei einer hohen Übersättigung entsprechenden Bedingungen entstanden sind, das Auftreten der Scheingleichgewichte in diesen Fällen ist als eine vollständig verschiedene Erscheinung anzusehen. Diese Erklärung ist ganz einfach, wie oben gesagt, durch den sehr langsamen Verlauf eines der Elementarprozesse der nach der Bruttogleichung



zufinden zusammengesetzten Reaktion zu erklären.

Wir können übrigens, wie aus dem unten Gesagten folgt, uns im gegebenen Falle leicht experimentell überzeugen, welcher Typus der Scheingleichgewichte vorliegt.

Stellen wir uns vor, daß bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Reaktion der Carbonatbildung stockt, trotzdem der Druck größer als der Gleichgewichtsdruck ist, und trotzdem die geringste

<sup>1)</sup> D. BALAREW, Mh. Chem. 71 (1937) 39.

Temperaturänderung, je nach ihrer Richtung, eine Abgabe oder eine Bindung des  $\text{CO}_2$  verursacht, was nur nach Erreichung des Gleichgewichtsdruckes stattfinden sollte.

Ist das ein Scheingleichgewichtsdruck des ersten Typus, so werden wir nach dem Erwärmen um z. B.  $20^\circ$  und dem Konstantwerden des Druckes, bei welchem die Reaktion nicht weiter erfolgt, feststellen, daß dieser Druck niedriger als die normale Zersetzungstension ist, die durch das Erwärmen hervorgerufene Zersetzung des Carbonats hört lange vor dem Erreichen des Gleichgewichts auf. Ist es aber umgekehrt ein Scheingleichgewicht des Typus III, d. h. ein einer bestimmten Struktur der festen Phase entsprechender Druck, so werden wir auch nach dem Erwärmen einen Scheingleichgewichtsdruck finden, welcher höher als  $p_0$  ist.

Das Studium dieses Typus der Scheingleichgewichte zeigte deutlich, wie oben gesagt, daß die Änderung der Struktur sehr langsam verläuft, wie das z. B. aus der Fig. 5 und 6<sup>1)</sup> und der Tabelle 2<sup>2)</sup> der früheren Arbeiten gut zu sehen ist. Es ist somit ausgeschlossen, daß zu niedrige Scheingleichgewichtsdrucke nach dem Erwärmen (z. B. von  $\text{CdCO}_3$  um  $20^\circ \text{C}$ ) und gleich danach zu hohe, die sich nach dem Erkalten zeigen, durch die Strukturänderung der festen Phase bedingt sein können.

Abschließend kann gesagt werden, daß im Falle der gut beweglichen Systeme alle Teilvorgänge eines zusammengesetzten Prozesses auch in der Nähe des Gleichgewichtes so schnell verlaufen, daß man dieselben experimentell verfolgen und die Gleichgewichtslage leicht finden kann. In anderen Fällen ist bei den angewandten Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit eines oder mehrerer Elementarprozesse zu gering.

### Elementarprozesse bei der Carbonatbildung und -zersetzung.

#### a) Sorption.

Wir haben bei einer Carbonatbildungsreaktion die Möglichkeit, mindestens folgende Teilprozesse zu berücksichtigen:

1. Bindung in irgendwelcher Form des gasförmigen  $\text{CO}_2$  durch die Oxydoberfläche (Sorption).
2. Verzehung des Oxydgitters.
3. Bildung von Carbonatgitter.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETZSNAJDER, Z. physik. Chem. (B) 22, 66, 67.

<sup>2)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETZSNAJDER, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) 1932, 179.

Bei der Zersetzung ist zu unterscheiden:

1. Verzehrung des Carbonatgitters.
2. Bildung des Oxydgitters.
3. Desorption von  $\text{CO}_2$ .

Ist die Geschwindigkeit der Sorption oder der Desorption sehr im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Prozesse des Gitteraufbaues und ist der Verlauf dieses letzten Prozesses langsam, so ist die Möglichkeit, experimentell den ersten Teilprozeß zu untersuchen. Für das Gelingen eines solchen Experimentes muß das Gewicht der zum Teil zersetzten Carbonatprobe groß und der Gasdruck klein sein.

Über den Sorptionsverlauf im System  $\text{CaO} + \text{SO}_3$ ,  $\text{CdO} + \text{CO}_2$  sowie  $\text{ZnO} + \text{CO}_2$  und die Deutung der benachbarten Erscheinungen wurde an anderen Stellen ausführlich berichtet<sup>1)</sup>.

Am besten lassen sich die Sorptionsvorgänge beim Studium der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf ein carbonatfreies Oxyd verfolgen. Im Falle  $\text{ZnO} + \text{CO}_2$  ist es möglich, beliebige Drucke anzuwenden — im allgemeinen dürfen beim Studium der gut beweglichen Systeme, wie z. B. bei der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  (oder  $\text{SO}_2$ ) auf  $\text{CaO}$  nur Arbeitsdrucke, welche niedriger als die Zersetzungstension des Salzes sind, angewandt werden. Ist nämlich in diesem Falle  $p > p_0$ , so bildet sich die neue Carbonatphase, der Verlauf des Gesamtprozesses ist so schnell, daß das Verfolgen getrennter Elementarprozesse nicht mehr möglich ist. Für das Studium der Sorptionserscheinungen ist das System  $\text{ZnO} + \text{CO}_2$  am geeignetesten. Die Geschwindigkeit der  $\text{ZnCO}_3$ -Zerlegung und -bildung sinkt auf sehr kleine Werte schon in sehr großer Entfernung vom Gleichgewicht, so daß es einerseits unmöglich wird, das Gleichgewicht bei der Zersetzung zu erreichen, und daß andererseits im Zusammenhange mit der Gleichgewichtslage eine Bildung von  $\text{ZnCO}_3$  aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{CO}_2$  bei den bis jetzt angewandten Bedingungen ausgeschlossen ist. Gerade deshalb können Sorptionserscheinungen dann gut verfolgt werden, wenn neben der Zinkoxydphase auch zersetztes Zinkcarbonat vorhanden ist. Man kann die Erscheinung der Freiwerdung eines durch  $\text{ZnO}$  sorbierten  $\text{CO}_2$  von der Entwicklung des Gases als Folge der Zersetzung von  $\text{ZnCO}_3$  unterscheiden. Der

<sup>1)</sup> S. ZEROMSKI und Z. SŁUBICKI, Roczniki Chemii **14** (1934) 849. S. BRETDER, Roczniki Chemii **12** (1932) 551. J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Stud. Pol. Sci. (A) **1932**, 271; Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 60. J. ZAWADZKI und J. ULIŃSKA, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) **1938**, 62.



Sorptionsvorgang ist aber sehr kompliziert. Es tritt z. B. neben einer rasch verlaufenden losen Sorption von  $\text{CO}_2$  am Oxyd eine stark aktivierte Sorption auf. Durch Überlagerung dieser beiden Vorgänge treten beim Studium des Sorptionsverlaufes bei steigender Temperatur die an anderen Stellen früher ausführlich besprochenen Druckmaxima auf<sup>1)</sup>. Man kann im System  $\text{ZnO} + \text{CO}_2$  den umkehrbaren Verlauf der raschen Sorption, welche als Adsorption an der Oberfläche aufzufassen ist, in weiten Grenzen studieren und die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck und der Temperatur feststellen.

Die zweite Sorptionsart, welche einen stark aktivierten Prozess darstellt, scheint durch Absättigung gewisser Stellen der Oberfläche der festen Phase bedingt zu sein, wobei die Bindung durch gewisse Sorptionsbezirke einer kleineren, durch andere einer größeren Aktivierungsenergie bedarf. Die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Aufnahmen in den letzteren kann erst oberhalb einer bestimmten Temperatur experimentell beobachtet werden. Je höher die Temperatur ist, bei welcher die  $\text{CO}_2$ -Bindung zustande kommen kann, desto stabiler ist die gebildete Oberflächenverbindung.

Es ist klar, daß der umkehrbare Verlauf der Adsorption erst dann in ungetrübter Form experimentell verfolgt werden kann, wenn die zur Bindung des  $\text{CO}_2$  in stabiler Form fähigen Oberflächenbezirke gesättigt sind, oder wenn bei der Versuchstemperatur die im Moment des Versuches freien Bezirke noch nicht die Kohlensäure in stabiler Form binden können. Die rasch verlaufende Sorption ist wahrscheinlich als eine Stufe im Verlauf der Carbonatbildung aus Oxyd und  $\text{CO}_2$  aufzufassen; die lose gebundene Kohlensäure kann frei an der Oberfläche wandern und in dieser Weise die Reaktionsstelle erreichen. Umgekehrt verursacht die stark aktivierte Sorption eine Störung beim Studium der Geschwindigkeit der Carbonatzersetzung.

Das als Folge der Zersetzung entwickelte  $\text{CO}_2$  wird zum Teil in der Oxydphase in Form stabiler Chemosorptionsgebilde gebunden. Um diese Gebilde endgültig zu zersetzen und das  $\text{CO}_2$  freizumachen, müssen viel höhere Temperaturen als die zur Zersetzung des Carbonats angewandt werden; diese Sorption ist hier als ein Nebenprozeß bei der Carbonatzersetzung aufzufassen.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETZSNAJDER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 2.  
J. ZAWADZKI und A. ULIŃSKA, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) **1938**, 69.



Es sollen etwas ausführlicher folgende Versuche beschrieben werden:

Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von 0,3014 g  $\text{CaCO}_3$  (eine kleine Ladung) in der Weise studiert, daß durch entsprechende Wahl der Versuchsanordnung 8 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  entwickelt werden mußten, bis der Gleichgewichtsdruck im System erreicht wurde. Als Anfangsdruck wurde  $p = 0$  gewählt (Vakuum). Um das ganze  $\text{CaCO}_3$  zu zersetzen, waren somit 9 Zersetzungsstufen notwendig. Während jeder Zersetzungsstufe wurde die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit vom Druck verfolgt, was aber so annähernd möglich war, daß durch den Zersetzungsgrad während jeder Stufe um etwa 11% änderte, so daß man dem Druck noch eine nahezu unabhängige Variable hinzufügen konnte, die keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit ausübte.

Ein Vergleich von zwei Reihen nach ausgeführten Versuchsstufen konnte über den Einfluß dieser zweiten Variablen ein Urteil geben. Es wurde gefunden, daß im Prinzip in den ersten vier

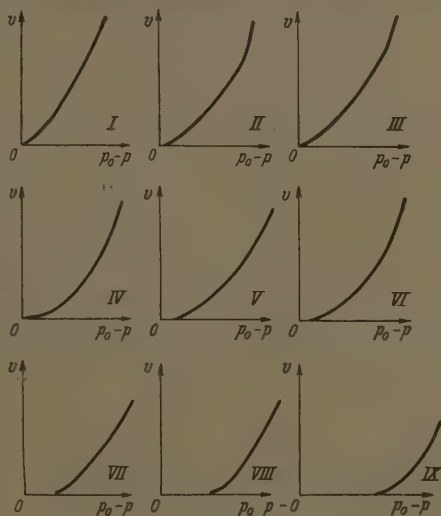


Fig. 5.

Stufen (Fig. 5) der Gleichgewichtsdruck in jeder Versuchsstufe erreicht wurde, so daß der erreichte Enddruck gar nicht oder nur sehr wenig von  $p_0$  verschieden war. Ein sonderbares Verhalten zeigten aber, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, die letzten Zersetzungsstufen. Hier blieb die Reaktion stehen schon sehr weit vom Gleichgewicht, um so weiter, je weiter die Zersetzung vorgeschritten war (vgl. von Stufe 5 zu Stufe 9). Dieses Verhalten darf aber nicht verwundern, wenn die früher beschriebenen Ergebnisse der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf reines  $\text{CaCO}_3$  bei einem den Zersetzungsdruck des  $\text{CaCO}_3$  nicht erreichenden Druck und die oben angegebenen Ausführungen über aktive Sorption hinzugezogen werden.

Das reine  $\text{CaO}$  bindet  $\text{CO}_2$  auch unter einem Drucke  $p < p_0$ , die Bindungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Diesen in anderer Stelle beschriebenen Vorgang fassen wir im gewissen Sinne als Bildung der Oberflächenverbindungen auf. In einem zum größten Teil zersetzten  $\text{CaCO}_3$  ist neben wenig  $\text{CaCO}_3$  viel  $\text{CaO}$  vorhanden. Dieses  $\text{CaO}$  kann  $\text{CO}_2$  an verschiedenen Stellen mit verschiedener Stärke binden. Das, was lose gebunden wird, wird beim Beginn jeder Versuchsstufe (Vakuum) freigemacht; die Geschwindigkeit der Bindung und der Zersetzung der stabilen Oberflächenverbindungen ist sehr klein (hohe Aktivierungswärme). In der ersten Versuchsstufe, wo die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $\text{CaCO}_3$  groß und die  $\text{CaO}$ -Menge klein ist, kommt der störende Faktor der Chemosorption von  $\text{CO}_2$  an der  $\text{CaO}$ -Oberfläche wenig zum Vorschein; anders aber wird es, wenn die  $\text{CaCO}_3$ -Menge sehr gering, und aus diesem Grunde auch in der Zeiteinheit freigemachte  $\text{CO}_2$ -Menge klein, die Gelegenheit aber zur Bildung dieses  $\text{CO}_2$  an freiem  $\text{CaO}$  viel größer wird. Es laufen dann nebeneinander zwei Vorgänge: bei einem bestimmten Druck wird die Geschwindigkeit dieser Vorgänge gleich, es wird ebensoviel  $\text{CO}_2$  durch Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  freigemacht, wie am  $\text{CaO}$  als Oberflächenverbindung gebunden. Der Druck hört dann auf zu steigen, das System scheint das Gleichgewicht erreicht zu haben.

Ähnliche Beobachtungen, aber wie zu erwarten, noch in viel stärkerem Grade, wurden beim Studium der  $\text{ZnCO}_3$ -Zersetzung gemacht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können auch durch Röntgenaufnahmen bestätigt werden, so zeigten z. B. die Röntgenaufnahmen eines Präparates, welches noch 10% der ursprünglichen  $\text{CO}_2$ -Menge enthielt, keine Linien des  $\text{ZnCO}_3$ -Gitters mehr. Die Linien traten aber sehr deutlich wieder auf, als 5%  $\text{ZnCO}_3$  zugemischt wurden. Ebenso konnten 5%  $\text{ZnCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -freiem  $\text{ZnO}$  sehr gut durch Röntgenaufnahmen nachgewiesen werden. Die Annahme, daß in dem untersuchten Produkt der  $\text{ZnCO}_3$ -Zersetzung das  $\text{CO}_2$  nicht als  $\text{ZnCO}_3$ , sondern hauptsächlich als ein Chemosorptionsgebilde vorhanden ist, findet dadurch ihre Bestätigung<sup>1)</sup>.

Wie groß die in Form von Sorptionsgebilden (Oberflächenverbindungen) durch  $\text{ZnO}$  gebundene Gasmenge sein kann, ist schwer zu sagen. Experimentell wurde in einem Falle unter Anwendung sel-

<sup>1)</sup> An einer anderen Stelle wurde gezeigt, daß es sich hier nicht um feste Lösungen handelt. J. ZAWADZKI und A. ULIŃSKA, Bl. Acad. Pol. Sci. (A) 1938, 6

hen Druckes eine Menge gefunden, welche fast 3% der theoretischen, vollständigen Umwandlung des  $ZnO$  in  $ZnCO_3$  notwendigen Menge machte; das andere Mal wurden nur 2% erreicht, also ungefähr viel, wie in bei gewöhnlichem Druck ausgeführten Versuchen. Es zt zu wenig Versuchsmaterial vor, um die Resultate der Röntgen-  
nahmen diesen Zahlen gegenüberstellen zu können.

Bei anderen Oxyden, besonders denjenigen, welche unter Bindung n Gasen gut bewegliche Systeme bilden, waren die in Form von  
erflächenverbindungen, oder, allgemein gesprochen, Sorptions-  
bilden aufgenommenen Gasmengen viel kleiner (siehe weiter unten  
Fall  $CaO + SO_2$ ).

Es ist der Standpunkt vertreten worden (BENTON<sup>1)</sup>), daß die  
emosorption und Bildung von Oberflächenverbindungen eine Stufe  
Bildung der neuen Phase durch die Reaktion der alten festen mit  
sein kann. Diese Auffassung kann nicht richtig sein. Die Zer-  
setzungsdrucke der Oberflächenverbindungen, welche bei der Ein-  
kung von  $CO_2$  auf  $CaO$  und  $SO_2$  auf  $CaO$  entstehen, sind viel  
driger als der Zersetzungsdruck der festen Phase (z. B.  $CaCO_3$ ).  
Oberflächenverbindungen von  $CO_2$  mit Oxyden sind somit stabiler  
die Carbonate und dürfen somit nicht als Zwischenstadien bei der  
dung der Carbonate gelten. Umgekehrt kann im extremen Falle  
Übergang der Carbonatphase in Oberflächenverbindungen er-  
tet werden ( $CdO + CO_2$ )<sup>2)</sup>.

Diese theoretischen Betrachtungen werden sehr gut durch das  
periment bestätigt. Bei der Einwirkung von  $SO_2$  auf  $CaO$  wurde  
Bindung des Gases unter einem Druck, der niedriger als der  
ichgewichtsdruck  $p_0$  war, nur dann beobachtet, wenn auch der An-  
gsdruck niedriger als  $p_0$  war. Bei der Anwendung eines höheren  
angsdruckes als  $p_0$  sank der Druck nur auf  $p'_0$  auch dann, wenn  
in das System eingeleitete Menge sehr klein war, kleiner als die-  
ige, welche in einem anderen Versuch beim Anfangsdruck  $< p_0$  in  
m von Oberflächenverbindungen gebunden wurde. Wir glaubten  
erst die Ergebnisse der Einwirkung von  $SO_2$  auf  $CaO$  mit der  
umungsmethode, bei welcher der Anfangsdruck von  $SO_2$  viel höher,  
r der Partialdruck des  $SO_2$  in den Ausgangsgasen viel niedriger  
 $p_0$  war, in der Weise zu deuten, daß die neue Phase nicht gebildet

<sup>1)</sup> A. S. BENTON, Far. Soc. Gen. Disc. 1932, 217.

<sup>2)</sup> J. ZAWADZKI und

RETSZNAJDER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 77 und Tabelle 1, S. 70.

wurde und nur Zwischengebilde mit niedrigerem Zersetzungsdruk entstehen<sup>1)</sup>. Daraus würde folgen, daß auch im Falle  $CaO + SO_2$  Oberflächenverbindungen unter einem Druck  $p > p_0$  entstehen können, und daß erst bei weiterer  $SO_2$ -Zufuhr die neue Phase entsteht. Die Auffassung kann nicht aufrecht erhalten werden.

Wir haben bei der Strömung eines  $SO_2$ -haltigen Gases durch  $CO$  beim Anfangspartialdruck von  $SO_2 > p_0$ , etwa 5% der Menge gebunden, welche bei vollständiger Sättigung des  $CaO$  infolge der Reaktion  $4CaO + 4SO_2 = CaS + 3CaSO_4$  gebunden werden konnte, wobei der Partialdruck des  $SO_2$  auf praktisch 0 mm sank (bei  $p_0 = 176$  mm)<sup>2)</sup>. Die richtige Deutung dieses Ergebnisses ist aber, daß die ersten Schichten des  $CaO$  Schwefeldioxyd als  $CaS + 3CaSO_4$  gebunden haben, die Bindung in Form von Oberflächenverbindungen trat erst dann auf, als der  $SO_2$ -Druck des strömenden Gases unter  $p_0$  fiel. Die Analyse der Schichten hat dies vollständig bestätigt. Die Geschwindigkeit der Bildung der neuen Phase ist in diesen Fällen größer als die Geschwindigkeit der Bildung der Oberflächenverbindungen; damit hängen die hohen Temperaturkoeffizienten und Aktivierungswärmen der Bildung der letzteren zusammen. Wenn somit zugleich die Entstehung der neuen Phase oder der Oberflächenverbindungen möglich ist, so bildet sich zuerst die neue Phase. Bei sehr kleinen  $CO_2(SO_2)$ -Mengen in bezug auf die  $CaO$ -Menge ist die entstandene neue Phase im Vergleich mit der Oberflächenverbindung instabil. Eine Umwandlung konnte bei Versuchen mit  $CdO + CO_2$  (siehe oben) und  $CaO + SO_3$  beobachtet werden<sup>3)</sup>. Im allgemeinen ist sie sehr schwer infolge hoher Aktivierungswärmen zu realisieren. Die Bildung der Oberflächenverbindungen ist bei bestimmten Bedingungen (vgl. S. 176) als Nebenreaktion aufzufassen.

#### b) Der Gitterumbau (Keimbildungserscheinungen).

Der Sorption von  $CO_2$  am  $CaO$  muß beim Verlauf der Reaktion  $CaO + CO_2 = CaCO_3$  der Zerfall des  $CaO$ -Gitters und die Bildung der  $CaCO_3$ -Gitters folgen. Die Geschwindigkeit der Bildung der neuen Phase ist von der Keimbildungsgeschwindigkeit abhängig. Man nimmt heute allgemein an, daß sowohl das Wachstum der Kristalle aus Dampf oder Lösung, als auch der Abbau der Kristallphase über die Bildung zweidimensionaler Keime vor sich gehen. Diese Keimbildung

<sup>1)</sup> loc. cit., S. 72.

<sup>2)</sup> S. BRETSZNAJDER, Roczniki Chemii 12 (1932) 55

<sup>3)</sup> S. ZEROMSKI und Z. SŁUBICKI, Roczniki Chemii 14 (1934) 849.

umt durch Anlagerung (oder Abtrennung) der Bausteine an der Oberfläche des wachsenden (oder zerfallenden) Kristalls zustande. Der Vorgang eines neuen Kristalls muß die Bildung eines dreidimensionalen Keims vorangehen. Die wichtigsten Grundlagen der Theorie des Kristallwachstums haben in letzter Zeit VOLMER, KASSEL, STRANSKI und Mitarbeiter entwickelt. Das Problem wurde meistens an Hand vereinfachter Modelle behandelt. STRANSKI und KAISCHEW<sup>1)</sup> haben darauf aufmerksam, daß auch zur Bildung eines zweidimensionalen Keims durch Anlösung der äußersten Netzebene (beim Zerfall der Kristallphase<sup>2)</sup>) eine Anlösungsarbeit existieren muß, und daß diese Anlösungsarbeit gleich der Bildungsarbeit desselben zweidimensionalen Keims durch Kondensation aus der Dampfphase (bei Kristallwachstum) ist.

Im Zusammenhange damit soll an die VOLMER-FARKASSCHE Formel (in einer von STRANSKI und TOTOMANOW<sup>3)</sup> benutzter Fassung) hingewiesen werden, welche die Zahl der in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit gebildeten Kristallkeime angibt:

$$J = C \cdot \alpha \cdot p_r \cdot \frac{M}{d \cdot N} \sqrt{\frac{\sigma}{k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{4 \pi \sigma^3 M^2}{3 N^2 k^3 T^3 d^2 \ln^2 p_r / p_\infty}}$$

ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei  $p$  (Arbeitsdruck)  $= p_\infty$  (Dampfdruck im gewöhnlichen Sinne)  $J = 0$  wird. Bei Gleichgewicht entstehen keine Keime. Diese Keime bilden sich aber sowohl dann, wenn  $p > p_\infty$ , als auch dann, wenn  $p < p_\infty$  ist. Im ersten Falle haben wir offensichtlich mit Keimbildung bei Kristallwachstum, im zweiten mit Kristallabbau zu tun.

Im Verlauf der Reaktion der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung wird das  $\text{CaCO}_3$ -Gestein abgebaut, Kristalle von  $\text{CaO}$  werden gebildet. Der zeitliche Verlauf des Zerfalls ist durch die Geschwindigkeit der Bildung der zweidimensionalen  $\text{CaCO}_3$ -Keime durch Abtrennung der Bausteine der äußeren Netzebene bedingt; umgekehrt ist für die Geschwindigkeit des Wachstums der  $\text{CaO}$ -Kristalle die Geschwindigkeit der Bildung der zweidimensionalen  $\text{CaO}$ -Keime durch Anlagerung der Bausteine maßgebend. Umgekehrt ist bei Carbonatbildung mit Bildung der zweidimensionalen  $\text{CaO}$ -Keime durch Anlösung der  $\text{CaCO}_3$ -Keime durch Anlagerung zu rechnen.

<sup>1)</sup> J. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Z. **36** (1935) 393. <sup>2)</sup> An zweidimensionalen Keimen. <sup>3)</sup> J. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 399.



Um aber Reaktionen, welche unter Abbau einer Kristallphase und Bildung einer anderen verlaufen, auf Grund von STRANSKIS Theorie (welche selber mit vereinfachten Modellen arbeitet) näher betrachten zu können, müßte man zu weiteren sehr weitgehenden Vereinfachungen greifen. Unter anderen kommt hier als stark komplizierender Faktor der Unterschied in dem spezifischen Volumen beider festen Phasen ins Spiel.

Die Zahl der Keime, welche in einem bestimmten Kristallsystem in der Zeiteinheit gebildet werden, ist sehr stark abhängig von der Zahl der aktiven Stellen, an welchen die Keimbildung am leichtesten zustande kommt. Es handelt sich um Stellen, wo die Gitterbausteine sich in einer anderen Lage befinden als in der Mitte eines idealen Kristalls. Die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung bei bestimmten Bedingungen ist um so größer, je feinkörniger das Präparat und je unregelmäßiger die Struktur der Kristalle ist. Es wurde oben (S. 17) auseinandergesetzt, daß die scheinbaren Gleichgewichte vom Typus I durch das Vermindern der Geschwindigkeit der Keimbildung auf Null noch lange vor dem Erreichen der Gleichgewichtslage bedingt sind. Daraus folgt aber, daß alles das, was die Zahl der aktiven Stellen herabsetzt, auch die Geschwindigkeit der Keimbildung ungünstig beeinflussen und das Gebiet des Auftretens der Scheingleichgewichte in der Richtung größerer Entfernungen vom Gleichgewicht verschieben muß. Alle Prozesse, welche eine Verminderung der Teilchenzahl verursachen und die Struktur der Kristallphase und ihrer Oberfläche ordnen (die Unordnung verringern), müssen auch die Keimbildungsgeschwindigkeit und damit auch die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit herabsetzen. Diese Folgerung konnte auf verschiedenen Wegen experimentell bestätigt werden.

Eine längere Erhitzung eines Kristallpulvers führt zu Rekristallisationserscheinungen, welche die Aktivität der Oberflächen verringern. Damit im Zusammenhang konnten wir beim Studium der Carbonatzersetzung mehrmals feststellen, daß ein Carbonatpulver, welches vor der Zersetzung keiner thermischen Vorbehandlung unterworfen wurde, bei bestimmten Bedingungen eine Zersetzungskurve nach Fig. 6a zeigte. Wird aber dieses Carbonatpulver vor der Zersetzung längere Zeit unter Druck  $p \geq p_0$  erhitzt (so daß während der Erhitzung keine Zersetzung stattfinden konnte), so fand man in dem nachfolgenden Zersetzungsversuch Kurven vom Typus Fig. 6b. Offenbar wurden durch die Vorerhitzung die aktiven Stellen zum Teil vernichtet und dadurch die Keimbildung erschwert.



Umgekehrt war es möglich, die Zersetzungsgeschwindigkeit, besonders in der Anfangsperiode, zu vergrößern, falls z. B. die Oberfläche des Einkristalls mit einer Nadel stark geritzt wurde (Fig. 7 und 8).

Hatte man zwei gleiche Kristalle von  $\text{CdCO}_3$ , deren einer vor dem Versuch mit einer Nadel geritzt, der andere aber keiner Behandlung unterworfen worden war, gleichzeitig zersetzt, so zeigte es sich, daß im Moment, wo die Zersetzung des ersten, geritzten Kristalls schon beinahe vollendet war, der andere noch fast unangegriffen gegeben war.

Ein sehr charakteristisches Licht werfend auf die behandelte Frage die folgenden Ergebnisse der Messungen der Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$  in Abhängigkeit vom Druck. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur und bei konstanter Zusammensetzung des Systems (etwa 90%  $\text{CdCO}_3$  und 10%  $\text{CdO}$ ) aus-

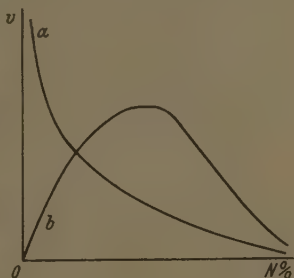


Fig. 6.

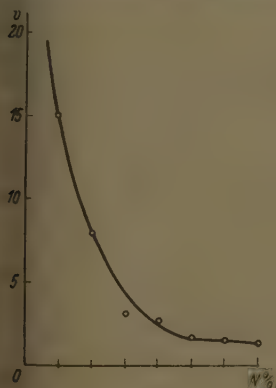


Fig. 7.

Zersetzung eines mit einer Nadel geritzten Einkristalls.

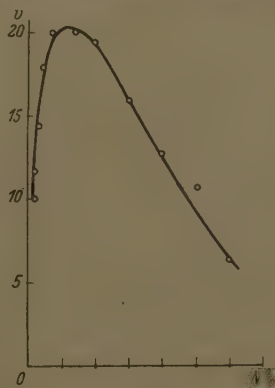


Fig. 8.

Die Zersetzung eines Einkristalls (wie in Fig. 7, jedoch ohne Vorbehandlung).

führt. Um die Zusammensetzung des Systems möglichst konstant zu halten, haben wir die Reaktion, durch abwechselnde Anwendung eines höheren oder niedrigeren Anfangsdruckes als  $p_0$ , in der Richtung der Zersetzung und der Rückbildung von  $\text{CdCO}_3$  nacheinander

geleitet. Die bei jeder Messung ungefähr immer gleiche entwickelte bzw. gebundene  $CO_2$ -Menge betrug weniger als 0,1% der Gesamtmenge von  $CO_2$  der festen Phase. Derartige Messungen wurden an verschiedenen Temperaturen unternommen.

Es zeigte sich, daß die Reaktion in den ersten Messungen jeder Versuchsreihe unabhängig von der Reaktionsrichtung bei gleichem der Zersetzungstension des  $CdCO_3$  entsprechendem Druck aufhört. Mit der Zeit änderte sich aber das Bild; die Reaktion kam zum Stillstand bei Drucken, welche von  $p_0$  immer mehr abwichen, so daß

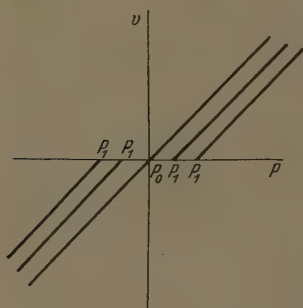


Fig. 9.

derselbe Enddruck von beiden Seiten nicht erreicht werden konnte (Fig. 9). Der Enddruck  $p_1$  im Falle der Zersetzung war kleiner als  $p_0$ , umgekehrt im Falle der Carbonatbildung war  $p_1 > p_0$ . Die Differenz zwischen  $p_1$  und  $p_0$  stieg, wie gesagt, fortwährend im Laufe der Versuche und erreichte nach Ausführung von etwa 50 nacheinander folgenden Zersetzungen und Rückbildungen von  $CdO$  etwa 100 mm.

Das Konstanthalten der Zusammensetzung des Systems zog nach sich, daß die abwechselnde Zersetzung und Rückbildung des  $CdCO_3$  bei hoher Temperatur immer an denselben Stellen des Präparats stattfand.

Durch derartige Behandlung wird offenbar die Struktur der Reaktionsstelle geändert, indem Rekristallisationserscheinungen zustande kommen und die Regellosigkeit der an der Reaktion teilnehmenden Bezirke der festen Phase in hohem Grade verringert wird. Die anfangs rauhe Reaktionsfläche wird immer glatter, die aktiven Stellen verschwinden und die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung wird herabgesetzt.

Überall wo die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs nach Erreichen eines bestimmten Druckes auf nicht mehr meßbare Werte herunterging, konnte man in diesen Versuchen, wie zu erwarten war, das Auftreten der durch Sorptionserscheinungen bedingten Scheingleichgewichte vom Typus I feststellen.

## Über die chemische Reaktion ein intramolekulares Diffusionsphänomen aufgefaßt. III.

Die Berechnung von absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten  
mit Hilfe der Diffusionshypothese und der Quantentheorie.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 4. 5. 38.)

Es wird in dieser Abhandlung versucht, die Diffusionshypothese in einem  
Fall (quasielastischer Bindung) zur numerischen Berechnung der Reaktions-  
geschwindigkeit als Funktion der Temperatur zu benutzen.

abei wird es, im Gegensatz zu der in einer früheren (II.) Abhandlung benutzten  
de vermieden, eine genaue Kenntnis des Potentialverlaufes in der Nähe des  
tialmaximums anzunehmen. Dafür wird es aber notwendig, gewisse andere,  
oder weniger hypothetische Annahmen, die im Texte nachgesehen werden  
n. einzuführen. Der Grundgedanke ist, daß gerade in den Fällen, wo die  
sionshypothese anwendbar ist, es unmöglich ist, die charakteristischen Fre-  
en der Bewegung experimentell zu bestimmen. Als Resultat ergibt sich eine  
te Reihe von möglichen Geschwindigkeitskonstanten. Es wird angenommen,  
was wir messen, die kleinste von diesen ist. Die gefundene Geschwindigkeits-  
ante enthält den Faktor  $RT/h$  und zeigt außerdem qualitativ die von vielen  
ern nachgewiesene gegenseitige Abhängigkeit der zwei Konstanten der  
Einfluss-Gleichung.

In vorhergehenden Abhandlungen<sup>1)</sup> haben wir gesehen, daß die  
dimensionale EINSTEINSche Diffusionsgleichung folgendermaßen ge-  
geben werden kann:

$$\varphi s = -Dy', \quad (1)$$

der „Aktivitätskoeffizient“  $e^V$  (wo  $V$  die durch  $RT$  dividierte  
stielle Energie an der Stelle  $x$  ist),  $s$  die Intensität des Diffusions-  
nes,  $D$  der (nach Annahme) konstante Diffusionskoeffizient und  
 $\gamma$  ( $c$ =Konzentration pro Längeneinheit) die „Aktivität“ be-  
en.

Die Einführung des Prinzips der Erhaltung der Masse gibt be-  
stlich sofort  $s' = -\dot{c}$  oder

$$\varphi s' = -\dot{y}. \quad (2)$$

ination von  $s$  gibt

$$D(y'' - V'y') = \dot{y}. \quad (3)$$

) (I) Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 145. (II) Z. physik. Chem. (B) 37  
374.

Wie man eine solche partielle Differentialgleichung löst, ist im Prinzip wohl bekannt<sup>1)</sup>.

Man findet bei COURANT-HILBERT (S. 268) die wichtige Bemerkung, daß Gleichungen der Form (3) immer auf Eigenwertprobleme führen, deren Theorie und Technik durch die Entwicklung der Quantentheorie heute so bekannt geworden ist. Insbesondere sei bemerkt, daß dies auch in dem Falle  $V = \text{const}$  gilt. In diesem Falle wird aus (3) die wohl bekannte Diffusionsgleichung

$$Dc'' = \dot{c}.$$

Wenn man nun diese Gleichung lösen will, muß man die physikalischen Bedingungen des Experiments kennen. Wenn man z. B.  $D$  zu bestimmen, in praxi ein Diffusionsexperiment ausführen will, muß man einen Apparat von endlichen Dimensionen anwenden, d. h. man muß annehmen, daß  $c$  für zwei verschiedene Werte von  $x$  zu jeder Zeit gleich Null ist. Dadurch wird man aber, wie es z. B. bei W. E. BYERLY ausführlich angegeben ist, gezwungen, trigonometrische Funktionen im Ausdruck für  $c$  einzuführen, und diese repräsentieren eben „Eigenfunktionen“ von einem besonders einfachen Typus. Man kann die Sache auch so auffassen, daß die Annahme  $V = \text{const}$  nur in einem beschränkten Bereich gültig ist, und daß außerhalb dieses Bereiches  $V$  plötzlich unendlich wird.

2. Zur Illustration der klassischen Methode mag es vielleicht nicht überflüssig sein, den Fall einer makroskopischen Diffusion in einem vorgegebenen Kraftfeld formal durchzurechnen.

In einem Rohr befinde sich eine Anzahl  $N$  von Partikeln, deren Verteilung zur Zeit  $t=0$  durch  $f(x) = y(x, 0)$  gegeben ist. Z. B. in der Mitte des Rohres befinde sich eine Kraftquelle, die auf die Partikeln eine quasielastische Kraft ausübt. Wenn wir den Koordinatenursprung an die Stelle der Kraftquelle verlegen, wird also  $V = x^2/4a$ , wo  $a$  eine temperaturabhängige Konstante darstellt. Unsere umgeformte EINSTEINSche Diffusionsgleichung lautet dann:

$$2ay'' - xy' = 2a\dot{y}/D. \quad (4)$$

Die Methode der Lösung ist dann die folgende: Man setzt  $\dot{y} = -ky$  und also  $y(x, t) = e^{-kt}y(x, 0)$ .  $k$  ist eine von  $x$  und  $t$  unabhängige Kon-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. W. E. BYERLY: Elementary Treatise on Fourier Series w. (1893), die eine sehr breite, verhältnismäßig elementare und von vielen Beispielen begleitete Darstellung gibt, und das Buch von COURANT-HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, wo die mehr theoretischen und prinzipiellen Fragen eingehend erörtert sind.

te, die vorläufig jeden beliebigen Wert annehmen kann. Wir nehmen so eine gewöhnliche Differentialgleichung für  $y$ :

$$2ay'' - xy' + 2aky/D = 0. \quad (5)$$

Jeden Wert von  $k$ , z. B.  $k_r$ , denken wir uns eine der zwei partiellen Lösungen  $y_r$  der Gleichung (5) gefunden. Es ist klar, daß, wenn  $y_r$  eine Lösung ist, auch  $A_r y_r$  eine Lösung ist, wenn  $A_r$  eine konstante ist. Wir verlangen nun von den  $y_r$ , daß sie die Eigenschaft haben sollen, daß man mit ihrer Hilfe die gegebene Funktion  $f = y(x, 0)$  innerhalb des ganzen uns interessierenden Gebietes (hier von  $-\infty$  bis  $+\infty$ ) beliebig genau mit Hilfe des Ausdruckes

$$f = \sum_0^{\infty} A_r y_r \quad (6)$$

approximieren kann. Dann wird nämlich, zu jeder späteren Zeit

$$y(x, t) = \sum_0^{\infty} A_r y_r e^{-k_r t} \quad (7)$$

$y(x, t)$  ist dann tatsächlich die gesuchte Lösung, denn sie genügt in jedem Glied (Glieder für Glied) der Differentialgleichung und sie hat zweitens für  $t=0$  den vorgegebenen Verlauf.

Nun ist Gleichung (5), wenn  $2ak/D = r$  ( $r$  positiv und ganzzahlig), eine Differentialgleichung der sogenannten Hermiteschen Polynome<sup>1)</sup>  $H_r(x)$ . Diese Polynome erfüllen tatsächlich die oben aufgestellte Forderung (6), und sie sind auch die einzigen Lösungen von Gleichungen der Form (5), die das tun. Der Beweis dafür ist schwer zugänglich, ist aber den Mathematikern wohlbekannt. Um die Konstanten zu bestimmen, benutzt man die von der Fourierdarstellung der vorgegebenen Funktion bekannte Methode, d. h. man bestimmt die Konstanten  $A_r$  so, daß das mittlere Quadrat der Abweichungen

$$\sum_0^{\infty} A_r y_r : \int_{-\infty}^{+\infty} (f - \sum_0^{\infty} A_r y_r)^2 e^{-x^2/4a} dx$$

ein Minimum wird für jede Variation der  $A_r$ . Es ergibt sich sofort aus der Bedingung durch Differentiation nach  $A_r$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f y_r e^{-x^2/4a} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} y_r \sum_0^{\infty} A_r y_r e^{-x^2/4a} dx,$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Recherches sur les Polynoms d'Hermite von N. NIELSEN, Kgl. Videnskabsnæstelskab, Math.-fys. Meddelelser I, 6 (1918). Von dieser Abhandlung ist auch die hier angewandte Nomenklatur übernommen.

und da die Hermiteschen Polynome  $y_r = H_r(x, a)$  die Eigenschaft haben, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (y_r)^2 e^{-x^2/4a} dx = \frac{(2a)^r}{r!} \sqrt{4\pi a},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y_r y_s e^{-x^2/4a} dx = 0 \quad (r \neq s),$$

ist somit im Prinzip die Aufgabe der Konstantenbestimmung gelöst. Es wurde die obige an und für sich wohlbekannte Rechnung wiederholt, um möglichst eindringlich darauf hinzuweisen, daß die Konstantenbestimmung nur dann möglich ist, wenn wir die Anfangsgeschwindigkeit  $f$  kennen. Im Falle der makroskopischen Diffusion ist dies offenbar möglich, denn wir können immer durch experimentelle Maßnahmen unseren Anfangszustand in irgendeiner definierten Weise wählen. Es werden dann auch in dem zeitabhängigen Ausdruck für  $y$  mehrere verschiedene Exponentialfunktionen der Zeit auftreten.

3. Im Falle der intramolekularen Diffusion dagegen, die wir mit dem Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit identifizieren, wissen wir nichts von der ursprünglichen  $y$ -Verteilung. Wir können aber durch ein Experiment feststellen, wie viele Exponentialausdrücke der Zeit im Ausdruck der Gesamtzahl der betreffenden Moleküle vorhanden sind. Für eine unimolekulare Reaktion, die praktisch ohne Gegenreaktion verläuft, ist nur ein Exponentialausdruck vorhanden, und wenn man die Gegenreaktion zu berücksichtigen hat, sind es zwei, nämlich eine Konstante (wo also der Exponent Null ist) und ein Ausdruck, der die Funktion  $e^{-(k_1 + k_{-1})t}$  enthält, wo  $k_1$  und  $k_{-1}$  die Geschwindigkeitskonstanten der zwei einander reziproken Reaktionen darstellen. Beschränken wir uns auf den Fall der nicht umkehrbaren Reaktion, so wird unsere Aufgabe offenbar ungemein erleichtert, denn unsere Differentialgleichung wird dann (mit  $V' = x/2a$ )

$$2ay'' - V'y' + ny = 0, \quad (10)$$

wo  $n$  nur einen ganzzahligen Wert annehmen darf. Es ist klar, daß die Lösung in diesem Falle auch dann eine Lösung bleibt, wenn sie mit irgendeiner Funktion der Zeit multipliziert wird, d. h. es ist möglich, eine von der Zeit unabhängige Geschwindigkeitskonstante zu definieren. In dem Falle, wo mehrere Exponentialausdrücke auftreten, ist dies offenbar nicht der Fall. Ist z. B. die Anzahl zur Zeit  $t$  gleich  $A + Be^{-k_1 t} + Ce^{-k_2 t}$ , so muß  $\dot{N}/N$  notwendigerweise zeitabhängig werden. Das Experiment selbst zeigt also umgekehrt, daß in einem



einer einseitig verlaufenden unimolekularen Reaktion nur ein von  $n$  in der Lösung auftritt. Man sieht sofort, daß die Lösung mit einer beliebigen Funktion der Zeit allein multipliziert werden darf, und sie bleibt doch eine Lösung, d. h. die relative Verteilung im  $x$ -Raum ist von der Zeit unabhängig.

Wir kennen nun zwar nicht den Wert von  $n$ , wenn aber dieser einmal gefunden ist, können wir aus der ursprünglichen Gleichung

$$2ay'' - xy' + ny = 0 \quad (11)$$

wiederholte Differentiation genau  $n$  weitere Gleichungen von der gleichen Form

$$2ay'' - xy' + (n-s)y = 0 \quad (s=1, 2, 3 \dots n)$$

haben, die dann als einzig verwendbare partikuläre Lösungen die Hermite'schen Polynome  $H_{n-s}(x, a)$  haben.

4. Die allgemeinste Lösung unseres Problems wird also

$$y = \sum_0^n A_s H_s(x, a)$$

die gesuchte Strömungsintensität bei  $x=l$ , d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit,

$$s = -D\varphi^{-1}y' = -De^{-\varphi/4a^2} \sum_1^n A_s H_{s-1}(l, a),$$

wo aber die  $n+1$  Konstanten noch völlig unbestimmt sind. Zur Bestimmung hat man vorerst die eine Bedingung

$$N = \int_{-\infty}^l y \varphi^{-1} dx. \quad (12)$$

Es kommen aber die sogenannten Randbedingungen, deren Aufstellung für die Lösung eines Eigenwertproblems ebenso wichtig ist wie die Aufstellung der Differentialgleichung selbst. Solche Randbedingungen werden immer erhalten aus den Forderungen, die wir aus physikalischen Gründen an die endgültige Lösung (d. h. die Lösung, in der die Konstanten nicht mehr unbestimmt sind) stellen müssen.

Unsere Aufgabe zerfällt also in zwei: Eine physikalische, die darin besteht, die Bedingungen zu formulieren, die unsere Lösung erfüllen muß, und eine mathematische, die darin besteht, die Werte der Konstanten aufzufinden, die mit den Bedingungen vereinbar sind.

Für müssen zur Lösung dieser Aufgabe überlegen, wie wir eigentlich die Trennstelle  $l$  der zwei Modifikationen definieren können. Es ist offenbar, daß der erkennbare Unterschied zwischen den zwei

Modifikationen der ist, daß die eine mit der Zeit verschwindet, während die andere mit der Zeit entsteht. Also müssen wir zum ersten System die Konfigurationen der Moleküle mitrechnen, deren Menge mit der Zeit abnimmt, und zum zweiten System die, deren Menge mit der Zeit zunimmt. An der Trennungsstelle darf also die Anzahl der sich dort befindenden Systeme mit der Zeit weder zu- noch abnehmen, das heißt, es soll dort die Änderung der linearen Konzentration mit der Zeit  $\dot{c}$  und also auch  $\dot{y}$  gleich Null sein. Gleichzeitig werden wir annehmen müssen, daß an derselben Stelle der Differentialquotient des Potentials verschwindet, wie es aus Fig. 1<sup>1)</sup> hervorgeht. Es sei hier erwähnt, daß wir in der vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> nicht auf die Annahme benutzt haben, daß  $V'$  an der Trennungsstelle verschwindet, sondern auch die Annahme, daß  $V''$  dort bekannt ist. Es ist klar, daß es von großem Vorteil sein muß, letztere fallen zu lassen, denn unsere Kenntnisse des Potentialverlaufs in der Nähe der Trennungsstelle sind bestenfalls sehr lückenhaft. Aus physikalischen Gründen nehmen wir also an: An der Trennungsstelle bei  $x=l$  ist  $\dot{y}=0$  und  $\varphi'=0$ .

Nun haben wir aber schon bemerkt, daß die relative Verteilung der  $y$ -Werte von der Zeit unabhängig sein soll, oder  $\dot{y} = -ky$ . Es muß bei  $x=l$  auch  $y$  selbst Null sein. Weiterhin war  $\varphi s' = -y$ . Es muß also bei  $x=l$

$$0 = \varphi s' = (\varphi s)' - s \varphi' = -Dy'' - s \varphi'.$$

Da wir aber auch annehmen, daß  $V'=0$  bei  $x=l$ , verschwindet  $\varphi'$ , und wir bekommen als Konsequenz unsere oben erwähnten zwei Randbedingungen: Bei  $x=l$  müssen  $y$  und  $y''$  gleichzeitig verschwinden. Es hatte nun unsere allgemeinste Lösung des Problems die Form

$$y = \sum_0^n A_s H_s(x, a). \quad (1)$$

Wenn  $y$  und  $y''$  bei  $x=0$  gleichzeitig verschwinden sollen, sind wir, wie N. NIELSEN [l. c., S. 29 Gl. (20)] nachgewiesen hat, mit einem Schlag alle die Konstanten bis auf einen gemeinsamen Proportionalitätsfaktor und einen Parameter  $b$  bestimmt.

Es wird

$$y = B \sum_{s=0}^{s=2r+1} (-1)^s H_{2r-s+1}(x, a) H_s(l, b). \quad (2)$$

<sup>1)</sup> (II) Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 374.

Diese Lösung hat die folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned} x=l \text{ ist} \quad & y = 0 \\ & y' = \frac{(a+b)^r}{r!} (-1)^r B \\ & y'' = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Setzen nun  $\varphi = e^{x^2/4a}$ .

Wird dann die Gesamtzahl der betrachteten Systeme  $N$ :

$$N = \int_{-\infty}^l y \varphi^{-1} dx.$$

Ist aber bei den in Betracht kommenden Fällen  $l^2/4a$  sehr groß, oder mehr. Daher gibt nur das Glied mit  $s=2r+1$  einen merklichen Beitrag zu dem Integral, und es wird

$$N = -BV\sqrt{4\pi a} H_{2r+1}(l, b). \quad (16)$$

Andererseits war bei  $x=l$

$$s = -D\varphi^{-1}y' = -DBe^{-l^2/4a}(-1)^r \frac{(a+b)^r}{r!}.$$

Wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_r$

$$s/N = k_r = \frac{D(-1)^r}{V\sqrt{4\pi a}} e^{-l^2/4a} \frac{(a+b)^r}{r!} \cdot \frac{1}{H_{2r+1}(l, b)}. \quad (17)$$

Der gefundene Ausdruck enthält zwei noch nicht näher bekannte Größen, die ganze Zahl  $r$  und den Parameter  $b$ . Es fragt sich, wie diese zu bestimmen sind. Zuerst bemerken wir, daß die Annahme  $b \rightarrow \infty$  bedeutet, daß  $b$  und  $r$  gleichzeitig aus dem Ausdruck verschwinden, denn es gilt für  $b \rightarrow \infty$

$$H_{2r+1}(l, b) \rightarrow l(-1)^r b^r/r!.$$

Es scheint aber bedenklich, einen unbekannten Parameter gegenwärtig konvergieren zu lassen, und wir wollen daher den anderen Weg  $b \rightarrow 0$  versuchen. Wenn  $b$  sehr klein gegen  $l^2$  ist, läßt sich zeigen, daß die Konstante  $k_r$  von  $r$  abhängen wird, und zwar so, daß  $k_r$  bei irgendeinem Wert von  $r$  ein Minimum hat. Wenn man nun fragt: Wie wird in dem reagierenden Gemisch ein bestimmter Wert  $r$  ausgewählt, liegt die Antwort nahe, daß der Wert ausgewählt wird, der den kleinsten Wert der Geschwindigkeit ergibt. Denn setzen wir uns vor, daß wir in einem reagierenden Gemisch Moleküle der gleichen Art, aber in verschiedenen Zuständen und daher auch mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten haben. Dann werden diejenigen Moleküle, die die größten Konstanten haben, am schnellsten verschwinden, und zurückbleiben also die, die am langsamsten reagieren. Wir begegnen also hier einem Prinzip, das wir schon in der

ursprünglichen Begründung der Diffusionsbetrachtung erwähnt haben. Denn wir fanden, daß wir die reziproke Reaktionsgeschwindigkeit als eine Summe reziproker Geschwindigkeiten darstellen konnten, und in dieser Summe werden selbstverständlich diejenigen Glieder, die den kleinsten Geschwindigkeiten entsprechen, vorzugsweise ausschlaggebend sein. Das (hypothetische) Prinzip, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante einen Minimumswert haben soll, wollen wir jetzt benutzen<sup>1)</sup>.

5. Wenn  $k_r$  ein Minimum sein soll, muß das Verhältnis von zwei aufeinanderfolgenden Werten von  $k_r$  gleich 1 sein.

Dies gibt 
$$r/(a+b) = -H_{2r-1}(l, b)/H_{2r+1}(l, b). \quad (8)$$

Sucht man andererseits die Bedingung dafür, daß  $d \ln k/d b = 0$ , so kommt man zu genau derselben Bedingung, denn es ist immer

$$dH_{2r+1}/db = -H_{2r-1}. \quad (9)$$

Wir können mit Hilfe dieser Beziehungen die Aktivierungswärme  $Q$  der Reaktion berechnen. Setzen wir nämlich  $a = R_1 T$ ,  $b = R_2 T$ , so finden wir:

$$\begin{aligned} d \ln k/dT &= R_1 l^2/4a^2 + r/T - d \ln H_{2r+1}(l, b)/dT - 1/2T, \\ &= R_1 l^2/4a^2 + r/T - rR_2/(a+b) - 1/2T. \end{aligned}$$

Wenn hier  $l^2/4a = Q_0/RT$ , ergibt Multiplikation mit  $RT^2$  wie gewöhnlich

$$Q = Q_0 + RT(r - rb/(a+b) - 1/2)$$

oder

$$Q = Q_0 + RT(ra/(a+b) - 1/2). \quad (1)$$

Wenn wir hier  $b$  gegen Null konvergieren lassen, konvergiert  $Q$  gegen  $Q_0 + RT(2r-1)/2$  und es wird

$$Q/RT = l^2/4a + (2r-1)/2. \quad (1)$$

Gleichzeitig haben wir aber die Bedingung (18) zu erfüllen:

$$rH_{2r+1}(l, b) + (a+b)H_{2r-1}(l, b) = 0$$

bei  $b \rightarrow 0$ . Diese Gleichung läßt sich aber nicht für positive Werte von  $a$  und reelle Werte von  $l$  lösen. Wir können uns aus dieser Schwierigkeit dadurch heraushelfen, daß wir bemerken, daß das Vorzeichen von  $l$  unbestimmt ist, denn wir wissen ja nicht, ob die Potent-

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Eine andere Möglichkeit wäre es, daß  $r$  eine für die betreffende Reaktion charakteristische Zahl sei. Es wird in Zukunft untersucht, ob man mit Hilfe des vorliegenden experimentellen Materials eine Entscheidung zwischen den zwei Möglichkeiten treffen kann.

Welle, bezogen auf ein äußeres Koordinatensystem, rechts oder links vom Potentialminimum liegt. Setzen wir daher

$$rH_{2r+1}(l, b) + (a+b)H_{2r-1}(-l, b) = 0,$$

so bekommen wir für  $b \rightarrow 0$  sofort

$$l^2/2a = 2r+1. \quad (22)$$

Man muß sich vergegenwärtigen, daß diese Gleichung nicht bedeutet, daß  $l^2/2a$  unabhängig von der Temperatur sein soll, sondern nur, daß  $r$  so gewählt sein soll, daß die Gleichung soweit wie möglich erfüllt ist.

Es wird also

$$Q/RT = (2r+1)/2 + (2r-1)/2 = 2r, \quad (23)$$

mit  $r$  aus der gemessenen Aktivierungswärme und der Temperatur bestimmt ist.

6. Es ist bekannt, daß die Experimente gezeigt haben, daß die Konstanten der einfachsten ARRHENIUSschen Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante nicht unabhängig voneinander sind. Wir fragen, ob dies vielleicht eine Konsequenz der hier geschilderten Auffassung ist.

Der gewonnene Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante bei  $b \rightarrow 0$ ,

$$k = \frac{D}{\sqrt{4\pi a l}} e^{-l^2/4a} \left(\frac{a}{l^2}\right)^r \frac{(2r+1)!}{r!}$$

ein wenig umgeformt

$$k = \frac{D}{2a \sqrt{2\pi}} e^{-l^2/4a} \left(\frac{2a}{l^2}\right)^{r+1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r+1), \quad (24)$$

so gewählt wird, daß möglichst nahe

$$\left(\frac{2a}{l^2}\right)^{r+1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r+1) = \left(\frac{2a}{l^2}\right)^{r-1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1).$$

In der Reaktionskinetik ist es nun gebräuchlich, die Geschwindigkeitskonstante in der folgenden Form zu schreiben

$$k = K \cdot e^{-Q/RT}$$

mit Verwendung von (21)

$$k = K \cdot e^{-l^2/4a} e^{-(2r-1)/2}.$$

Man wird

$$K = \frac{D}{2a \sqrt{2\pi}} \left(\frac{2a}{l^2}\right)^{r+1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r+1) e^{(2r-1)/2} \equiv K_0 e^{(2r-1)/2}.$$

Betrachten wir nun zwei Reaktionen, für welche  $D/2a$  näherungsweise gleich sind, während die  $Q$  voneinander abweichen, so bedeutet das offenbar (23), daß auch die  $r$ -Werte (bei denselben Temperaturen) voneinander etwas abweichen. Da nun  $r$  so gewählt ist, daß  $K_0$  bei kleinen Variationen in  $r$  praktisch konstant bleibt, sieht man, daß eine Vergrößerung in  $Q$  auch eine Vergrößerung in  $K$ , und zwar um den Faktor  $e^{\Delta r}$ , bewirkt, und dies ist gerade, jedenfalls in großen Zügen, was die Experimente gezeigt haben.

7. Wir kommen jetzt zu der sehr wichtigen Frage nach der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. zu der Frage, wie  $D/2a$  bestimmt ist. Denn die einzige andere Variable ist, wie oben entwickelt, die Größe  $l^2/2a$ , die wir den Experimenten entnehmen können. Daß wir irgendeine Verknüpfung mit der Quantentheorie zu suchen haben, ist von vornherein wahrscheinlich. Die Art der Verknüpfung muß aber hypothetisch bleiben, bis die Experimente die Sache geklärt haben. Das Verfahren, das wir benutzen wollen, ist das folgende: Man berechnet das mittlere Fehlerquadrat des Abstandes vom Nullpunkt und das mittlere Fehlerquadrat der Partikelgeschwindigkeit  $v = s/c$ , wo  $s$  die Strömungsintensität und  $c$  die (lineare) Punktdichte an der Stelle  $x$  ist. Das Produkt dieser zwei Größen, mit dem Quadrat der Partikelmasse multipliziert, ist unabhängig von  $a$ , und wird hypothetisch gleich  $\hbar^2/4\pi^2$  gesetzt, wodurch man eine Ablehnung an die HEISENBERGSche Unbestimmtheitsrelation bekommt. Zur Verwirklichung dieses Programmes nehmen wir an, daß unsere  $y$ -Funktion durch eines der Hermiteschen Polynome  $H_n(x, a)$  gegeben ist, und benutzen ihre in der Gleichung (8) ausgedrückte Eigenschaft, daß die Integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx$$

bestimmte Grenzwerte haben, gleichgültig welcher positive ganzzahlige Wert  $n$  zugeschrieben wird. Wir definieren dann den Mittelwert von  $x^2$ ,  $x^2$ , in folgender Weise:

$$\overline{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx} \equiv J_2$$

und analog

$$\overline{v^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx} \equiv J_3.$$



Integral

$$J_1 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx$$

en wir schon angegeben. Es ist

$$J_1 = \frac{(2a)^n}{n!} \sqrt{4\pi a}.$$

$$x e^{-x^2/4a} dx = -2a de^{-x^2/4a},$$

sich das Integral  $J_2$  durch zweimalige partielle Integration leicht berechnen.

wird

$$J_2 = \frac{(2a)^n}{n!} \sqrt{4\pi a} (2n+1) 2a = J_1 (2n+1) 2a$$

also

$$x^2 = 2a(2n+1). \quad (25)$$

nächst also mit  $n$  in Sprüngen von  $4a$ . Andererseits weiß man, daß wenn man z. B. die Länge  $x$  einer Stange gemessen hat, man das Resultat in Einheiten des mittleren Fehlerquadrates in folgender Weise ausdrücken kann

$$x^2 = n \Delta x^2 \quad (n \text{ ganzzahlig}). \quad (26)$$

nächst also mit  $n$  in Sprüngen von  $\Delta x^2$ . Mit Hilfe dieser Analogie können wir in unserem Falle  $\Delta x^2$  zu  $4a$ .

Das Integral  $J_3$  ist noch leichter zu bestimmen, denn

$$v = s/c = -D(c\varphi)' / c\varphi, \quad \text{oder mit } c\varphi = y$$

$$vy = -Dy'. \quad (27)$$

nun  $y = H_n(x, a)$ , wird  $y' = H_{n-1}(x, a)$ .

Wenn die Gleichung (27) quadriert, mit  $\varphi^{-1}$  multipliziert und integriert, bekommt man sofort

$$\overline{v^2} J_1 = D^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_{n-1}^2(x, a) e^{-x^2/4a} dx = D^2 \frac{(2a)^{n-1}}{(n-1)!} \sqrt{4\pi a}$$

•  $v^2 = n D^2 / 2a$ . Wie oben ergibt sich hieraus  $\Delta v^2 = D^2 / 2a$ . Das Produkt  $m^2 \Delta v^2 \Delta x^2$  wird also gleich  $2 D^2 m^2$ , und setzen wir dieses gleich  $h^2 / 4 \pi^2$  findet man

$$D^2 = h^2 / 8 \pi^2 m^2. \quad (28)$$

Es war nun das Verhältnis  $D/2a$  zu bestimmen. Wir haben definitionsgemäß  $V = px^2 / 2RT = x^2 / 4a$ , wo  $p$  die Kraftkonstante ist. Also ist  $RT = 2ap$  und

$$D/2a = pD/RT = \sqrt{2hp/4\pi RTm}.$$

W gewöhnlich setzen wir  $(2\pi\nu_0)^2 = p/m$ , wo  $\nu_0$  die Grundfrequenz der Schwingungen darstellt.

Also wird  $D/2a = \sqrt{2\pi h \nu_0^2 / RT}$  und die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{h\nu_0^2}{RT} \sqrt{\pi} \left( \frac{2a}{l^2} \right)^{r+1/2} 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r+1) \cdot e^{-l^2/4a}. \quad (29)$$

8. Zur Bestimmung der absoluten Größe der Geschwindigkeitskonstante muß also  $\nu_0$  bekannt sein. Wir begegnen aber hier eine Schwierigkeit. Denn, wenn wir annehmen, und dies ist unsere grundlegende Annahme, daß die Bewegungen des betreffenden Atoms innerhalb des Moleküls außerordentlich stark gestört sind, ist es unmöglich  $\nu_0$  durch ein Experiment zu bestimmen. Denn bei solchen Störungen werden die Spektrallinien so verwaschen, daß eine Bestimmung ihrer Lage unmöglich wird. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, versuchen wir eine weitergehende Analogie mit der Quantentheorie.

Es war die Differentialgleichung für unser  $y$ :

$$2ay'' - xy' + ny = 0.$$

Durch Einführung von  $\psi = ye^{-x^2/8a}$  bekommen wir zur Bestimmung von  $\psi$

$$2a\psi'' + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{x^2}{8a}\right)\psi = 0. \quad (30)$$

Diese Gleichung ist von genau derselben Form wie die SCHRÖDINGER Gleichung des Problems

$$\psi'' + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0, \quad (31)$$

denn  $U$  ist gleich  $2\pi^2\nu_0^2 x^2 m$ . Wir verlangen nun, daß die zwei Gleichungen nicht nur in der Form, sondern auch, was die numerische Größe der Konstanten betrifft, übereinstimmen sollen.

Dies gibt

$$\frac{n + \frac{1}{2}}{2a} = \frac{8\pi^2m}{h^2} E \quad (32)$$

und

$$\frac{x^2}{16a^2} = \frac{8\pi^2m}{h^2} 2\pi^2\nu_0^2 x^2. \quad (33)$$

(33) gibt

$$\frac{1}{a} = \frac{16\pi^2m\nu_0}{h}$$

und aus (32) folgt dann nur, wie gewöhnlich,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0.$$

Wie wir auch von vornherein hätten erwarten können, gibt also die angenommene Übereinstimmung uns kein Mittel zur Bestimmung von  $\nu_0$ . Wir fanden aber oben, daß das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, wenn es von Null verschieden sein soll, den Minimalwert

$= D^2/2a$  hat. Nehmen wir nun, in Anlehnung an die klassische statistische Mechanik, an, daß  $v^2 = RT/m$  (wir behandeln ja ein eindimensionales Problem), so wird offenbar

$$1/a = 2RT/mD^2 = 2RT \cdot 8\pi^2 m / h^2. \quad (34)$$

den Gleichungen (33) und (34) folgt dann

$$RT = h v_0 \quad (35)$$

l dies in (29) eingesetzt gibt

$$\frac{RT}{h} \sqrt{\pi} \left( \frac{2a}{l^2} \right)^{r+1/2} 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r+1) e^{-l^2/4a} (l^2/2a \approx 2r+1, Q/RT \approx 2r).$$

mit sind wir zu einem Resultat gelangt, das jedenfalls gewisse Übereinstimmung mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen gemeinsam hat. Z. B. fällt es auf, daß der Ausdruck nur einen durch das Experiment zu bestimmenden Parameter, nämlich die Aktivierungswärme  $Q$ , enthält.

Das Auftreten von  $RT/h$  im Ausdruck einer Geschwindigkeitskonstante, hat man schon vor vielen Jahren theoretisch vorhergesagt, siehe z. B. HERZFELD<sup>1)</sup>, M. TRAUTZ<sup>2)</sup> und Verfasser<sup>3)</sup>, und auch in den neuesten Arbeiten über die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit tritt diese Größe auf (M. POLANYI, H. EYRING u. a.)<sup>4)</sup>.

9. Ob nun das Resultat auch in Einzelheiten mit den Experimenten übereinstimmt, muß noch die Zukunft entscheiden. Bekanntlich liegt schon ein ziemlich großes Material vor, das für eine solche Entscheidung bearbeitet werden kann. Es sei bemerkt, daß es eine wesentliche Voraussetzung für die ganze Rechnung ist, daß  $Q/RT$  nicht zu klein ist, und daß ihre Gültigkeit also jedenfalls bei extrem hohen Temperaturen versagt, wo aber die gewöhnliche reaktionskinetischen Experimentalmethoden auch versagen.

Vorläufig sei die Rechnung zur Diskussion gestellt, und es sei von seiten des Verfassers gesagt, daß die hier versuchte Lösung an vielen Punkten lückenhaft und vielleicht auch nicht genügend begründet ist. Es fällt z. B. sofort auf, daß unser Modell sehr speziell und vielleicht doch nicht so speziell, wie es sofort den Anschein hat. Und daß die Atome, die sich bei der Reaktion verschieben, an ihre Gleichgewichtslagen quasielastisch gebunden sind, ist eine Annahme

1) K. F. HERZFELD, Ann. Physik 59 (1919) 613; Z. physik. Chem. 98 (1921) 161.

2) TRAUTZ, Z. Physik 2 (1920) 113. 3) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem.

1923) 91. 4) Siehe z. B. Reaction Kinetics, A General Discussion, Trans.

Faraday Soc. 34 (1938) 1—265.

von ziemlich großer Allgemeinheit. Daß nur eindimensional gerechnet wurde, könnte wohl einen (voraussichtlich kleinen) Fehler in der Zahlenfaktor bewirken, auch bleiben dadurch Wirkungen der Rotationen unberücksichtigt.

Es ließen sich noch andere Schwächen und Lücken der ganzen Rechnung erwähnen. Der Verfasser möchte aber trotzdem hervorheben, daß es ihm scheint, daß der Grundgedanke richtig sein muß. In der Quantentheorie, wie sie insbesondere für die Anwendung der Theorie der Spektren entwickelt worden ist, interessiert man sich in erster Linie für die Auffindung von Zuständen wohldefinierter Energie, also für einigermaßen ungestörte Zustände. In der Reaktionskinetik interessieren diese weniger, denn wir haben allerlei Gründe zu vermuten, daß gerade die Bewegungen innerhalb der Moleküle, die sich als chemische Reaktionen kundgeben, von der thermischen Bewegung besonders stark gestört sind, so stark, daß die experimentelle und theoretische Bestimmung der Energieniveaus unmöglich wird. Die Sachlage scheint mir deshalb die zu sein: Die Auffassung der chemischen Reaktion als eine innermolekulare Diffusion kann (in unserem Spezialfall der quasielastischen Bindung) mit der Quantentheorie, oder richtiger, mit der zeitfreien SCHRÖDINGERSchen Gleichung in Einklang gebracht werden, wenn es nur erlaubt ist,  $h\nu_0 = RT$  zu setzen. Aber wir kämen in Widerspruch mit den Experimenten, wenn es möglich wäre,  $h\nu_0$  unter denselben Bedingungen zu bestimmen, unter denen wir auch die Reaktionsgeschwindigkeiten messen können, denn dann ist es selbstverständlich nicht mehr erlaubt,  $h\nu_0 = RT$  zu setzen. Die Rechnung bezieht sich daher nur auf den Grenzfall der „maximal gestörten Zustände“, Zustände, in welchen die Energieniveaus wegen der thermischen Störungen vollkommen verschwommen sind. Es ist zu erwarten, daß diese Grenzfälle in der Natur dort am ehesten verwirklicht sind, wo es sich um Reaktionen handelt, die sich in flüssigen Lösungsmitteln abspielen, oder um Gasreaktionen komplizierter Moleküle, wo die Bewegungen der Atome, die bei der Reaktion verschoben werden sollen, von der Umgebung sehr stark gestört werden, d. h. gerade in den Fällen, wo die Existenz von molekularen Reaktionen keine gedanklichen Schwierigkeiten bereitet.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A der Technischen Hochschule.  
3. Mai 1938.

# Bestimmung des Sauerstoff-Überschußgehaltes der Kupferoxydulphase.

Von

Carl Wagner und Heinz Hammen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 38.)

Der Sauerstoff-Überschußgehalt der Kupferoxydulphase im Gleichgewicht mit gegebenen Sauerstoffdrucken der Gasatmosphäre wird quantitativ bei 900 und 1000°C bestimmt.

## 1. Problemstellung.

Durch Untersuchungen verschiedener Autoren (erstmalig B. GUDDEN<sup>1)</sup>) ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit der Kupferoxydulphase wesentlich und ursächlich durch den Sauerstoff-Überschußgehalt über der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung mitbestimmt wird<sup>2)</sup>. Der Betrag dieses Sauerstoffüberschusses ist von W. P. JUSÉ und B. W. KURTSCHATOW<sup>3)</sup> und von M. LE BLANC, H. SACHSE und H. SCHÖPEL<sup>4)</sup> jodometrisch sowie von F. WAIBEL<sup>5)</sup> volumetrisch durch fortgesetztes Evakuieren bestimmt worden; die Angaben liegen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  g-Atom Sauerstoffüberschuß auf 1 Mol  $Cu_2O$ . Die gleiche Größenordnung ergibt sich aus den gasvolumetrisch bestimmten Änderungen des Sauerstoff-Überschußgehaltes nach H. DÜNWALD und C. WAGNER<sup>6)</sup>. K. W. ILICH<sup>7)</sup> hat Kupferoxydul durch Oxydation von Kupfer mit

- <sup>1)</sup> B. GUDDEN, Ber. Physik. Medizin. Soz. Erlangen **62** (1930) 289. <sup>2)</sup> B. GUDDEN und J. MÖNCH, Naturwiss. **19** (1931) 361; W. VOGT, Ann. Physik (5) **7** (1930) 183. <sup>3)</sup> O. v. AUWERS, Ann. Physik (5) **17** (1933) 501. <sup>4)</sup> O. v. AUWERS, Naturwiss. **19** (1931) 361. <sup>5)</sup> F. WAIBEL, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **10** (1931) 65, Heft 4; **15** (1936) 75. <sup>6)</sup> J. F. WAIBEL, Z. techn. Physik **11** (1935) 366. W. SCHOTTKY und F. WAIBEL, Z. physik. Chem. (B) **34** (1933) 858; **36** (1935) 912. M. LE BLANC und H. SACHSE, Ann. Physik (5) **17** (1931) 727. M. LE BLANC, H. SACHSE und H. SCHÖPEL, Ann. Physik. (5) **17** (1931) 727. W. P. JUSÉ und B. W. KURTSCHATOW, Physik. Z. Sowjet-Union **2** (1932) 334. H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 467; **22** (1933) 155. J. GUNDERMANN, K. HAUFFE und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 155. J. GUNDERMANN und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 155. W. P. JUSÉ und B. W. KURTSCHATOW, loc. cit. <sup>4)</sup> M. LE BLANC, H. SACHSE und H. SCHÖPEL, loc. cit.; vgl. auch M. LE BLANC und H. SACHSE, loc. cit. F. WAIBEL, loc. cit. <sup>6)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit. <sup>7)</sup> K. W. ILICH, Z. Metallkde. **28** (1936) 386.

Sauerstoff bei 900° und 1000° C hergestellt und gewichtsanalytisch den Cu-Gehalt bestimmt. Hierbei wurde ein erheblicher Sauerstoffüberschuß gefunden (bei 900° C: 0 bis  $17 \cdot 10^{-3}$  g-Atom O auf 1 Mol  $Cu_2O$ ; bei 1000° C: 14 bis  $45 \cdot 10^{-3}$  g-Atom O auf 1 Mol  $Cu_2O$ ). Dieser Befund steht in Widerspruch zu sonstigen Angaben und ebenso zu den Ergebnissen dieser Arbeit; eine Deutung der abweichenden Werte von K. W. FRÖHLICH kann nicht gegeben werden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll sein, in Ergänzung der bisherigen, mehr qualitativen Ergebnisse auch den quantitativen Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Überschußgehalt und Partialdruck und damit auch zwischen Sauerstoff-Überschußgehalt und Leitfähigkeit zu klären. Als Versuchstemperatur wurde 900° bis 1000° C gewählt, da nach dem Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen<sup>1)</sup> in diesem Gebiet eine rasche und vor allem eindeutige Gleichgewichtseinstellung zwischen Sauerstoff-Überschußgehalt der  $Cu_2O$ -Phase und Gasatmosphäre erfolgt, während bei tieferen Temperaturen Komplikationen vorzuliegen scheinen (Kristallbaufehler außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes?).

## 2. Versuchsanordnung.

Kupferblech wurde in strömendem Sauerstoff zu Kupferoxydphase oxydiert, alsdann mit einer vorgegebenen Gasatmosphäre ins Gleichgewicht gebracht und auf Zimmertemperatur abgeschreckt; nach Auflösen in Salzsäure wurde der Gehalt an Cu(II)-Salz (äquivalent dem Sauerstoffüberschuß) titriert.

Folgende Kupfersorten kamen als Ausgangsmaterial für die Hauptversuche zur Verwendung:

- I. Kupferblech, 1 mm dick, erhalten von Firma Siemens & Halske A.G.
- II. Kupferblech, 0,1 mm dick, bezogen von Firma Schering-Kahlbau.
- III. Kupferblech II, elektrolytisch verstärkt auf 1 mm Dicke.

Für die Durchoxydation zu Kupferoxydul wurden in einem Quarzrohr mit elektrisch beheiztem Ofen einzelne Kupferstreifen<sup>2)</sup> von etwa 5 cm Länge<sup>3)</sup> und 0,7 cm Breite an einem Platindraht + Quarzhaken aufgehängt (vgl. Fig. 1). Vor dem Anheizen wurde mit der L-

<sup>1)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit.    <sup>2)</sup> Kupfersorte II wurde mehrfach zusammengefaltet, um die notwendige Gesamtmasse zu erhalten.    <sup>3)</sup> Die Länge wurde absichtlich auf 5 cm begrenzt, um eine möglichst definierte mittlere Temperatur der Probe zu haben. Die örtlichen Temperaturdifferenzen betrugen maximal 10° C.



ipe evakuiert; es verblieb eine Atmosphäre von Wasserdampf, da unter dem Ofen das Abschreckgefäß mit flüssigem Wasser be-  
 1. Nachdem die Temperatur  $1000^{\circ}\text{C}$  erreicht war, wurde Sauerstoff eingelassen. Die Weite des Eingangs- und Ausgangs-  
 illare war so bemessen, daß sich ein stationärer Sauerstoffdruck von 33 mm Hg ein-  
 te. Unter diesen Bedingungen wurde die Kupferoxydulphase  $\text{CuO}$  gebildet, da der Sauerstoffgleichgewichtsdruck über dem  $\text{Cu}$ -Bodenkörpersystem  $\text{Cu}_2\text{O}$  wesentlich höher liegt (300 mm Hg für  $1000^{\circ}\text{C}$ )<sup>1)</sup>.

Nach den Angaben von FEITKNECHT<sup>2)</sup> beträgt die Dauer bis zur Durchoxydation 1 mm  $\text{Cu}$ -Blech etwa 1000 Minuten für  $950^{\circ}\text{C}$  und 38 mm Sauerstoffdruck. Um jede Störung durch Re von metallischem Kupfer auszuschließen, haben wir bei Versuchen 2 Tage (= 2880 Minuten) bei  $1000^{\circ}\text{C}$  oxydiert (Ofenerwärmung mittels Temperaturer).

Für die genaue Gleichgewichtseinstellung der Kupferoxydulphase mit der Gasphase wurde in strömendem Gas von einem Gesamtdruck verschiedene Sauerstoff-Partialdrucke  $p_{\text{O}_2}$  folgenden Gasgemischen vorgegeben:

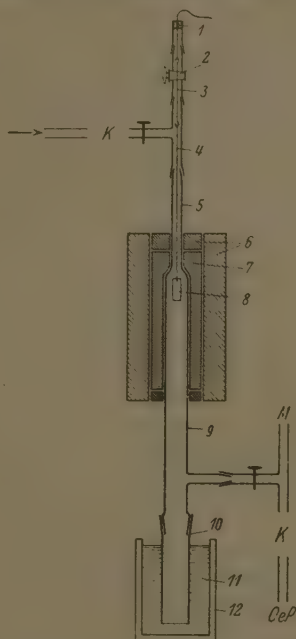


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Herstellung von Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Sauerstoff von vorgegebenem Druck und bei vorgegebener Temperatur. 1 Piceindichtung, 2 Hahn zum Zerschneiden des Quarzhakens, 3 Quarzhaken, 4 Platindraht, 5 Quarzrohr (8 mm Durchmesser), 6 Ofen und Isolierung, 7 Block aus Sicromal 12, 8  $\text{Cu}$ - bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe, 9 Quarzrohr (25 mm Durchmesser), 10 Abschreckgefäß (Messing), 11 Eiswasser, 12 WEINHOLD-Becher, K Kapillare, M Manometer, OeP Ölpumpe.

<sup>1)</sup> H. W. FOOTE und E. K. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 30 (1908) 1344. H. S. RUTS und F. H. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. 42 (1920) 2582; 43 (1921) 1061.

<sup>2)</sup> W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. 35 (1929) 142.

- a) reiner Sauerstoff,  $p_{O_2}=33 \text{ mm Hg}$ ,
- b) Luft (20·8 %  $O_2$ ),  $p_{O_2}=6·5 \text{ mm Hg}$ ,
- c) technischer Stickstoff (2·19 %  $O_2$ ),  $p_{O_2}=0·73 \text{ mm Hg}$ .

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt nach früheren Versuchen von H. DÜNWALD und C. WAGNER (loc. cit.) innerhalb weniger Minuten. Um ganz sicher zu gehen, wurden jedoch die einzelnen Proben jeweils 3 Stunden bei vorgegebenem Druck und Temperatur belastet. Hierbei wurde die Temperatur mittels Thermoelement in Kompensationsschaltung fortlaufend beobachtet und der Ofen von Hand gesteuert.

Anschließend wurde der Quarzfaden, an dem der Platindraht mit der Probe hing, durch Umdrehen eines Hahnes zerbrochen so daß die Probe aus einer Höhe von etwa 50 cm in eisgekühltes Wasser einfiel.

Der obere Teil der Proben mit anhaftendem *Pt*-Draht der Aufhängung wurde verworfen. Der untere Teil wurde unter sorgfältigem Luftabschluß innerhalb weniger Minuten in siedender Salzsäure (17·6 N) gelöst. Der Gehalt der Lösung an  $Cu^{II}$ -Salz wurde mit etwa  $\frac{1}{30}$  norm.  $CrSO_4$ -Lösung unter elektrometrischer Endpunktsbestimmung nach den Angaben von E. ZINTL und G. RIENÄCKER<sup>1)</sup> bei 80° C titriert. Bei einer Einwaage von etwa  $\frac{1}{40}$  Mol  $Cu_2O$  entspricht ein Skalendivisor der Bürette =  $0·05 \text{ cm}^3 \frac{1}{30}$  norm. Lösung ungefähr je  $3 \cdot 10^{-5} \text{ g-Atom}$   $Cu^{II}$  auf 1 Mol  $Cu_2O$  bzw. g-Atom  $Cu^{II}$  auf 1 g-Atom ( $Cu^I + Cu^{II}$ )<sup>2)</sup>.

### 3. Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Hauptversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei einzelnen, hier nicht aufgeführten Versuchen wurden manchmal mehrere 100 % höhere Werte gefunden. Hierfür wurden zwei Fehlerquellen erkannt.

1. Die abgeschreckten Proben mit normalen Titrationswerten waren nach dem Trocknen stark glänzend mit grob kristallinem Gefüge. Ausnahmsweise wurden auch matte Proben mit mikrokristallinem Gefüge der Oberfläche erhalten. Diese Proben ergaben bei der Titration ganz wesentlich größere  $Cu^{II}$ -Gehalte. In diesen Fällen muß

<sup>1)</sup> E. ZINTL und G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927) 377.

<sup>2)</sup> Die gewichtsanalytische *Cu*-Bestimmung nach K. W. FRÖHLICH erscheint demgegenüber wesentlich ungünstiger; 0·01 % Unterschied im *Cu*-Gehalt entsprechen bereits  $1 \cdot 10^{-3}$  g-Atom Sauerstoffüberschuß-Änderung pro Mol  $Cu_2O$ .

weise  $CuO$ -Phase gebildet sein, indem die Temperatur infolge Versagens des Temperaturreglers zeitweilig zu niedrig war.

2. Wesentlich höhere Titrationswerte wurden bei einer weiteren Kupfersorte IV als Ausgangsmaterial gefunden; bei der spektroskopischen Prüfung<sup>1)</sup> wurde Mangan als Verunreinigung gefunden.

Im übrigen zeigen die Ergebnisse in Tabelle 1 befriedigende Übereinstimmung. Insbesondere fallen auch die Zahlen für ganz verschiedenes Ausgangsmaterial zusammen, so daß bei diesen Werten ein Einfluß von Verunreinigungen nicht anzunehmen ist.

Tabelle 1. Sauerstoffüberschuß in Kupferoxydul.

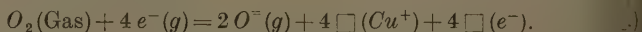
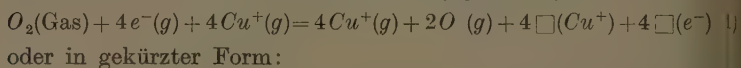
		Relativer Sauerstoffüberschuß in ‰ = g-Atome O auf 1 Mol $Cu_2O \cdot 10^3 =$ g-Atome $Cu^{II}$ auf 1 g-Atom $(Cu^I + Cu^{II}) \cdot 10^3$			
T	$p_{O_2}$ mm Hg	Einzelwerte für Ausgangs-Kupfersorte			Mittelwert
		I	II	III	
1)	33	1'15; 1'15; 1'13; 1'08	1'22; 1'18; 1'19; 1'18	1'07; 1'06	1'14
1)	6'5	0'84; 0'81	—	—	0'83
1)	0'73	0'50; 0'50	0'51; 0'51	0'53; 0'56	0'52
1)	6'5	0'55; 0'54; 0'54	—	—	0'54
1)	0'73	0'30; 0'30; 0'30	—	—	0'30

Vorstehende Ergebnisse sind unmittelbar mit den gasvolumetrisch bestimmten Änderungen des Sauerstoff-Überschußgehaltes nach H. DÜNWALD und C. WAGNER<sup>2)</sup> zu vergleichen. Der relative Sauerstoffüberschuß  $y$  wird angegeben als g-Atom Sauerstoffüberschuß auf 1 Mol  $Cu_2O =$  g-Atom  $Cu^{II}$  auf 1 g-Atom  $(Cu^I + Cu^{II})$ . Aus Messungen zwischen  $p_{O_2} = 16, 32$  und  $64$  mm Hg bei  $1000^\circ C$  ergab sich für  $\Delta y / \Delta \ln p_{O_2} = 3'0 \cdot 10^{-4}$ , während aus den hier vorliegenden Messungen zwischen  $p_{O_2} = 6'5$  und  $33$  mm Hg folgt:  $\Delta y / \Delta \ln p_{O_2} = 1'9 \cdot 10^{-4}$ . Der Unterschied beider Angaben ist größer, als nach rein methodischen Fehlerquellen zu erwarten ist. Der letzt ermittelte Wert verdient jedoch das größere Vertrauen, da hier die Reinheit des Ausgangsmaterials durch Einsatz verschiedener Cu-Sorten sichergestellt wurde. In qualitativer Übereinstimmung mit den früheren Messungen steigt der Sauerstoff-Überschußgehalt mit zunehmender Temperatur, wenn der Sauerstoffdruck im Gasraum konstant gehalten wird.

<sup>1)</sup> Für Aufnahme und Auswertung haben wir Herrn Dr. SCHEINER bestens danken. <sup>2)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit.

## 4. Modellvorstellungen.

Für die Sauerstoffaufnahme der Kupferoxydulphase wurde früher folgendes Bild entworfen<sup>1)</sup>. Ein Sauerstoffmolekül aus der Gasphase gibt mit 4 Elektronen aus dem Inneren der  $Cu_2O$ -Phase 2 Sauerstoffionen  $O$  an der Oberfläche. Gleichzeitig wandern 4  $Cu^+$ -Ionen aus dem Innern der  $Cu_2O$ -Phase an die Oberfläche und bilden dort mit den vorerwähnten 2  $O$ -Ionen ein nach außen erweitertes  $Cu$ -Gitter. Auf je ein aufgenommenes  $O_2$ -Molekül finden wir also im Inneren je 4 Elektronen und je 4  $Cu^+$ -Ionen zu wenig. Wir bezeichnen leere Stellen gegenüber dem Idealgitter mit dem Symbol  $\square$  unter Ansatz des fehlenden Bestandteiles in Klammern, ferner mit  $Cu^+(g)$  und  $e^-(g)$   $Cu^+$ -Ionen und Elektronen, die regulär im Gitter gebunden sind. Dann lautet die symbolische Umsetzungsgleichung:



Wenn sonst keine Fehlordnungsgleichgewichte mit merklichen Beiträgen vorliegen, sind die Konzentrationen  $[\square(Cu^+)]$  und  $[\square(e^-)]$  einander gleich zu setzen, da sie nach Umsetzungsgleichung (2) in gleichen Mengen entstehen<sup>2)</sup>. Durch Ansatz des idealen Massenwirkungsgesetzes folgt sodann:

$$[\square(Cu^+)] = [\square(e^-)] = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/8}. \quad (3)$$

Wenn Elektronenleitfähigkeit und  $Cu^+$ -Ionenleitfähigkeit proportional den Konzentrationen  $[\square(e^-)]$  bzw.  $[\square(Cu^+)]$  gesetzt werden, dann sind auch diese Teilleitfähigkeiten proportional  $p_{O_2}^{1/8}$ , also in naher Übereinstimmung mit dem empirischen Befund (Gesamtleitfähigkeit proportional  $p_{O_2}^{1/2}$ <sup>1)</sup>; Verhältnis von Ionen- und Elektronenleitfähigkeit unabhängig von  $p_{O_2}$ <sup>3)</sup>).

Man kann versuchen, den Überschußgehalt  $y$  an Sauerstoff äquivalent den Konzentrationen  $[\square(Cu^+)] = [\square(e^-)]$  anzusetzen. Mit  $K_I$  als Massenwirkungskonstante sollte also analog zu (3) gelten:

$$y = K_I \cdot p_{O_2}^{1/8}. \quad (4)$$

Unsere Messungen ergeben, daß der Sauerstoff-Überschußgehalt rascher als die Leitfähigkeit mit wachsendem Sauerstoffdruck ansteigt.

<sup>1)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit.    <sup>2)</sup> Experimenteller Beweis in J. GUNDERMANN und C. WAGNER, loc. cit.    <sup>3)</sup> J. GUNDERMANN und C. WAGNER, loc. cit.

ck zunimmt. Als Interpolationsformel für 1000° C kann man annehmen<sup>1)</sup>:

$$\frac{\partial \ln y}{\partial \ln p_{O_2}} \approx \frac{1}{5} \quad (5)$$

$$y \approx \text{const}' \cdot p_{O_2}^{1/5}. \quad (6)$$

Da die  $\square(Cu^+)$  und  $\square(e^-)$ -Störstellen jeweils einer negativen bzw. positiven örtlichen Überschußladung entsprechen, sind Abweichungen vom idealen Massenwirkungsgesetz wie bei Elektrolytlösungen zu erwarten.

Unter Einführung des mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f$  für  $\square(Cu^+)$  und  $\square(e^-)$ -Stellen ist an Stelle von Gleichung (3) genauer zu schreiben:

$$[\square(Cu^+)] \cdot f = [\square(e^-)] f = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/5} \quad (7)$$

$$y \cdot \bar{f} = K_1 \cdot p_{O_2}^{1/5}. \quad (8)$$

Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Sauerstoff von 6·5 mm Hg-Druck bei 1000° C ( $y = 0·83 \cdot 10^{-3}$ ) enthält als räumliche Konzentration  $[\square(Cu^+)] = [\square(e^-)] = 0·068$  Mol/l. In der ersten Näherung der Theorie von P. DEBYE und E. HÜCKEL<sup>2)</sup> ist der zugehörige Aktivitätskoeffizient  $f = 0·50$ , also erheblich abweichend von  $f = 1$  für ideale Lösungen. Aus Gleichung (8) folgt durch Logarithmieren und Differenzieren (unter Annahme der Quadratwurzelbeziehung:  $-\ln f \sim \sqrt{y}$ ):

$$\frac{\partial \ln y}{\partial \ln p_{O_2}} = \frac{1/5}{1 + \partial \ln f / \partial \ln y} = \frac{1/5}{1 + 1/2 \ln f} = \frac{1}{5·2} \text{ für } y = 0·83 \cdot 10^{-3}. \quad (9)$$

Dieses Ergebnis stimmt ungefähr mit dem empirischen Befund nach Gleichung (5) überein. Bei Berechnung der Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffdruckes sind ebenfalls Korrekturfaktoren anzubringen, wie früher bereits abgeschätzt<sup>3)</sup>, doch heben sich diese teilweise gegenseitig auf, so daß hier insgesamt nur verhältnismäßig geringe Abweichungen von dem Verhalten einer idealen Lösung in Erscheinung treten. Derartige Rechnungen können jedoch nur ganz ungeordnetenmäßige Vorstellungen von dem nichtidealen Verhalten der Lösung von  $\square(Cu^+)$  und  $\square(e^-)$  in einer  $Cu_2O$ -Phase geben, da folgende wesentliche Vernachlässigungen gemacht werden.

1. Die Dielektrizitätskonstante  $D$  der  $Cu_2O$ -Phase wird zu 10·5 nach Messungen von K. HÖJENDAHL<sup>4)</sup> bei Zimmertemperatur einbezogen. Die Temperaturabhängigkeit von  $D$  ist unbekannt und nach

1) Entsprechend gilt für die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  als Funktion des Sauerstoffgehaltes;  $\kappa \approx \text{const}'' \cdot y^{3/2}$ . 2) P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. 24

1) 185. 3) H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit. 4) K. HÖJENDAHL, Physik. Chem. (B) 20 (1933) 54.

Überlegungen von A. EUCKEN und A. BÜCHNER<sup>1)</sup> keineswegs zu vernachlässigen.

2. Nach den Formeln der 1. Näherung der DEBYE-HÜCKELSCHE Theorie für wässrige Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte von 25° wird ein Wert  $f=0.5$  erst bei einer Konzentration von 0.36 Mol erreicht. Diese Vergleichsangabe zeigt, daß wir uns wesentlich oberhalb des Geltungsbereiches der Formeln 1. Näherung befinden.

Die elektrostatischen Kräfte zwischen Fehlordnungsstellen mit positiver und negativer Raumladung bedingen möglicherweise auch die Bildung von definierten „assozierten Fehlordnungsstellen“ =  $Cu^+$ -Leerstelle und Elektronendefektstelle in unmittelbarer Nachbarschaft (Symbol:  $\{\square(Cu^+) + \square(e^-)\}$ ). Diese Möglichkeit ist besonders von W. SCHOTTKY<sup>2)</sup> für die Deutung der Verhältnisse bei tieferen Temperaturen ins Auge gefaßt worden. Die assoziierten Fehlordnungsstellen geben zwar mangels freier Ladung keinen Leitfähigkeitsbeitrag, sind aber bei Berechnung des insgesamt vorhandenen Sauerstoffüberschusses mit in Rechnung zu stellen.

Wie bereits früher erwähnt<sup>3)</sup>, sollte nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der assoziierten Fehlordnungsstellen proportional  $p_{O_2}^{1/4}$  wachsen. Der unmittelbare Befund nach Gleichung (1) ist einer Annahme von assoziierten Leerstellen günstig. Trotzdem kann der Nachweis von assoziierten Fehlordnungsstellen im Sinne einer stöchiometrischen Formulierung nicht eindeutig erbracht werden, da eine Deutung auch ohne Assoziation im Sinne der DEBYE-HÜCKELSCHE Theorie möglich ist.

In Tabelle 2 sind ferner die Wanderungsgeschwindigkeiten  $u_{\square}$  und  $u_{\square(Cu^+)}$  für Elektronendefektstellen und  $Cu^+$ -Leerstellen in cm/sec für 1 Volt/cm ohne Berücksichtigung einer etwaigen Assoziation berechnet worden. Bei gegebener Temperatur sind die Wanderungsgeschwindigkeiten um so größer, je geringer die Konzentration, also entsprechend den qualitativen Aussagen der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSCHEN Theorie. Die Wanderungsgeschwindigkeit von  $Cu^+$ -Leerstellen liegt in der Größenordnung anderweitig beobachteter Ionen-Wanderungsgeschwindigkeiten [z. B.  $4.2 \cdot 10^{-4}$  für  $Ag^+$ -Leerstellen in  $AgCl$  bei 300° C<sup>4)</sup> oder  $4.6 \cdot 10^{-4}$  für  $Na^+$ -Ionen

<sup>1)</sup> A. EUCKEN u. C. BÜCHNER, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 321. <sup>2)</sup> Vgl. u. a. W. SCHOTTKY und F. WAIBEL, loc. cit.; B. GUDDEN und W. SCHOTTKY, Physik. Z. (1935) 717. <sup>3)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit. <sup>4)</sup> Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 295.



Tabelle 2.

Wanderungsgeschwindigkeiten  $u_{\square(e^-)}$  und  $u_{\square(Cu^+)}$  für Elektronendefektstellen und C. Leerstellen.

$$u_{\square(e^-)} = \frac{\kappa \cdot (1 - n_{Cu^+}) \cdot \bar{v}}{y \cdot 96500}; \quad u_{\square(Cu^+)} = \frac{\kappa \cdot n_{Cu^+} \cdot \bar{v}}{y \cdot 96500}.$$

Es ist:  $\bar{v}$  Äquivalentvolum =  $1/2$  Molvolum  $Cu_2O = 12.2 \text{ cm}^3$ ;  $n_{Cu^+}$  Überführungszahl der  $Cu^+$ -Ionen nach J. GUNDERMANN und C. WAGNER (loc. cit.);  $\kappa$  Gemtleitfähigkeit der  $Cu_2O$ -Phase nach J. GUNDERMANN (unveröffentlicht).

Temperatur t in °C	$p_{O_2}$ mm Hg	$y$	$\kappa$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$	$n_{Cu^+}$	$u_{\square(e^-)}$ cm $^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ · Volt $^{-1}$	$u_{\square(Cu^+)}$ cm $^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ · Volt $^{-1}$
18	33	$1.14 \cdot 10^{-3}$	7.4	$5.2 \cdot 10^{-4}$	8.2	$4.3 \cdot 10^{-4}$
18	6.5	$0.83 \cdot 10^{-3}$	6.0	$5.2 \cdot 10^{-4}$	9.1	$4.7 \cdot 10^{-4}$
18	0.73	$0.52 \cdot 10^{-3}$	4.5	$5.2 \cdot 10^{-4}$	10.9	$5.7 \cdot 10^{-4}$
18	6.5	$0.54 \cdot 10^{-3}$	3.5	$3.5 \cdot 10^{-4}$	8.2	$2.9 \cdot 10^{-4}$
18	0.73	$0.30 \cdot 10^{-3}$	2.6	$3.5 \cdot 10^{-4}$	11.0	$3.8 \cdot 10^{-4}$

weniger Lösung bei 18 °C.] Die Elektronen-Wanderungsgeschwindigkeiten sind zu vergleichen mit Werten von W. VOGT<sup>1)</sup> und E. ENGELHARDT<sup>2)</sup> bei tieferen Temperaturen. Wird die Zahl der Elektronendefektstellen pro cm $^3$  mit  $n_{\square(e^-)}$  bezeichnet, ferner die Elementarladung  $e$ , so gilt für einen Halbleiter außerhalb des Entartungsgebietes in reiner Elektronendefektleitung<sup>3)</sup>:

Ohmische Leitfähigkeit  $\kappa = n_{\square(e^-)} \cdot e \cdot u_{\square(e^-)}$  (10)

Hallkonstante  $R = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{n_{\square(e^-)}}$  (11)

Durch Multiplikation beider Gleichungen folgt die Wanderungsgeschwindigkeit zu:

$$u_{\square(e^-)} = \frac{8}{3\pi} \cdot (R \cdot \kappa). \quad (12)$$

Die Meßergebnisse ( $R \cdot \kappa$ ) streuen erheblich für  $Cu_2O$ -Proben verschiedener Vorbehandlung. Bei 0 °C wird maximal  $R \cdot \kappa = 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1}$  entsprechend  $u_{\square(e^-)} = 85 \text{ cm/sec}$  für 1 Volt/cm gefunden. Bei tieferen Temperaturen größere Werte, quantitativ nicht geklärt, aber qualitativ in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Metallen entsprechend der Zunahme der mittleren freien Weglänge der Elektronen mit abnehmender Temperatur. Unter unseren Versuchsbedingungen (1000 °C) ist daher  $u_{\square(e^-)} < 85$  zu erwarten, und zwar zunächst wegen der Beweglichkeitsabnahme im Sinne eines reinen

<sup>1)</sup> W. VOGT, loc. cit. <sup>2)</sup> E. ENGELHARDT, loc. cit. <sup>3)</sup> Vgl. u. a. R. PEIERLS, Ergebnisse der exakten Naturw. 9 (1932) 309.

Temperatureffektes, ferner aber auch infolge Beweglichkeitsverminderung durch die elektrostatischen Kräfte entsprechend der DEBY-HÜCKEL-ONSAGERSchen Elektrolyttheorie und möglicherweise auch wegen teilweiser Assoziation. Mit diesen qualitativen Überlegungen sind die Werte der Tabelle 2 im Einklang. Die früher von DÜNWALD und C. WAGNER<sup>1)</sup> angenommene Aktivierungsenergie ( $\sim 0.4$  Volt-elektron) für Platzwechsel von Elektronendefektstellen ist nach diesen Überlegungen als unzutreffend zu streichen.

Die Werte  $u_{\square(Cu^+)}$  und  $u_{\square(e^-)}$  in Tabelle 2 sind zunächst ohne Berücksichtigung einer etwaigen Assoziation berechnet worden. Wird hingegen weitgehende Assoziation  $\{\square(Cu^+) + \square(e^-)\}$  angenommen, also  $[\square(Cu^+)]$  und  $[\square(e^-)]$  erheblich kleiner als der Sauerstoffüberschuß insgesamt, dann ergeben sich für  $u_{\square(Cu^+)}$  und  $u_{\square(e^-)}$  unwahrscheinlich große Werte. Unter unseren Versuchsbedingungen erfüllt daher die Annahme weitgehender Assoziation, jedoch bleibt die Möglichkeit geringer oder mittlerer Assoziationsgrade.

Auch bei Elektrolytlösungen kann der Nachweis relativ kleiner Assoziationsgrade durch Gleichgewichtsmessungen und durch elektrische Untersuchungen nicht ohne weiteres erbracht werden. Elektrophoretische Messungen, sowie ein sorgfältig ausgewähltes Vergleichsmaterial führen zu sicheren Aussagen, wie z. B. J. LANGE<sup>2)</sup> gezeigt hat. Für den Nachweis von „Assoziation“ haben optische Methoden besondere Bedeutung, wie die Ergebnisse von H. FROMHERZ<sup>3)</sup>, G. KORTÜM<sup>4)</sup>, G. SCHEIBE<sup>5)</sup> u. a. für wässrige Lösungen und die Ergebnisse von R. W. POHL und Mitarbeitern<sup>6)</sup> für feste Alkalihalogenide zeigen.

Für die Mittel zur Durchführung der Versuche haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken.

<sup>1)</sup> H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit.    <sup>2)</sup> J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 193. J. LANGE und E. HESSE, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 39.  
<sup>3)</sup> H. FROMHERZ, Z. Elektrochem. **37** (1931) 553. H. FROMHERZ und K. H. LIEBOWITZ, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 321; **167** (1933) 103. E. DOEHLEMANNS u. H. FROMHERZ, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 321. H. FROMHERZ und H. J. WALLS, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 29.    <sup>4)</sup> Vgl. u. a. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **3** (1936) 1, 234; **34** (1936) 255.    <sup>5)</sup> Vgl. u. a. G. SCHEIBE, Kolloid-Z. **82** (1938) 1.  
<sup>6)</sup> Vgl. u. a. R. W. POHL, Physik. Z. **39** (1938) 36.

# Das Verhalten des Eisen(III)- und Thoriumhydroxyds Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung, untersucht nach der Emaniermethode von OTTO HAHN.

Von

Hans Götte.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung,  
Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 38.)

Es werden Eisen- und Thoriumhydroxyde verschiedener Herstellung in ihrem physikalischen Verhalten untersucht. Beim Thoriumhydroxyd werden die mit der Emaniermethode gefundenen Ergebnisse durch Röntgenaufnahmen ergänzt. Außerdem wird die Beeinflussung des Emaniervermögens von emanierenden Substanzen durch Beimischung von inaktiven Stoffen untersucht.

## Einleitung.

Die von OTTO HAHN eingeführte Emaniermethode<sup>1)</sup> gibt uns ein Mittel an die Hand, das Verhalten oberflächenreicher und auch oberflächenarmer Substanzen auf eine neuartige Weise zu studieren. Vor allem lassen sich auch strukturelle Änderungen, wie Alterung oberflächenreicher, Auflockerung oberflächenarmer Körper während nach derartigen Vorgängen erkennen. In dieser Hinsicht hat die Emaniermethode in einer ganzen Reihe von Fällen ihre Anwendbarkeit erwiesen. Weniger sichergestellt sind aber in manchen Fällen die eigentlichen Ursachen, die die strukturellen Veränderungen bedingen. Dem Vorteil der Empfindlichkeit der Methode steht nämlich ein Nachteil gegenüber, daß wegen dieser Empfindlichkeit kleine Änderungen in der Herstellung der zur Untersuchung kommenden Substanzen, z. B. geringe, schwer vermeidliche Verunreinigungen, Anwesenheit oder Abwesenheit geringer Gasreste und anderes mehr, erhebliche vorauszusehende Einflüsse ausüben können. Wie weitgehend die Art der Herstellung das Verhalten des Eisenhydroxyds beeinflussen, zeigen die neuesten Untersuchungen von KOHLSCHÜTTER<sup>2)</sup> die Verglimmtemperatur. Es ist daher notwendig, solche Ein-

<sup>1)</sup> O. HAHN, Naturwiss. 17 (1929) 295. K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) 1937) 231. Dort auch weitere Literaturangaben. <sup>2)</sup> H. W. KOHLSCHÜTTER u. R. SPIESS, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938) 165.

flüsse zu untersuchen und sie nach Möglichkeit erkennen zu lernen, bevor eindeutige Aussagen über verwickeltere Vorgänge gemacht werden können. Um ein Beispiel zu nennen: Sicher wird man den Verlauf von Reaktionen im festen Zustand nach der Emaniermethode in vielen Fällen besser verfolgen können als mit der Mehrzahl der bisher für diesen Zweck verwendeten Untersuchungsmethoden. Um hier aber nicht zu Fehlschlüssen zu kommen, muß das Verhalten der Reaktionsteilnehmer im einzelnen genau bekannt sein.

Von diesem Gedanken ausgehend haben z. B. HAHN und SENFTNER<sup>1)</sup> das Verhalten des Eisenhydroxyds in Abhängigkeit von seiner Vorbehandlung einer genauen Prüfung unterzogen. Erst wenn man hierüber Bescheid weiß, kann man etwa die Reaktion von Eisen(II)-oxyd mit den Oxyden der zweiwertigen Metalle systematisch untersuchen; und das auch erst dann, wenn das thermische Verhalten des zweiwertigen Reaktionspartners genau bekannt ist. Nun hat sich das Studium des auf gewöhnliche Art hergestellten Eisenhydroxyds zu bemerkenswerten, aber noch nicht restlos aufgeklärten Ergebnissen geführt. Es erschien deshalb von Interesse, das Eisenhydroxyd nicht nur in bezug auf seine Vorbehandlung, nachdem es in üblicher Weise hergestellt war, zu untersuchen, sondern auch die Herstellungsart selbst zu variieren und dann das thermische Verhalten der verschieden gewonnenen Präparate zu studieren.

Zunächst wurden deshalb in dieser Arbeit Eisenhydroxyde und später Thoriumhydroxyde unter genau definierten Bedingungen gewonnen und ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Herstellung miteinander verglichen.

### Untersuchungen von Eisenhydroxyden.

#### Beschreibung der Versuche.

Alle Präparate wurden nach den später im einzelnen beschriebenen Fällungen in gleicher Weise weiter behandelt und untersucht. Sie wurden nach dem Fällen mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis Brucin-Schwefelsäure keine Rotfärbung mehr mit dem Wasser zeigte. Die Niederschläge aber enthielten stets noch Spuren von Nitrationen adsorbiert, die leicht durch Auflösen von etwas Chlorid in Säure und Prüfung mit Brucin-Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten. Ebenso konnte beim Übergießen mit Säure oder beim Kochen mit Wasser Abgabe von Kohlendioxyd festgestellt werden.

<sup>1)</sup> O. HAHN und V. SENFTNER, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

Das Kohlendioxyd kann von geringen Ammoniak einschließen, die RAIKOW<sup>1)</sup> in vielen gelartigen Niederschlägen nachweisbar sind. In der Luft aufgenommen sein.

Nach dem Waschen wurden die Präparate abgenutscht und das feuchte Gel auf eine Glasplatte gestrichen und an der Luft getrocknet. Danach wurde im Achatmörser gepulvert. Alle Präparate wurden bei Zimmertemperatur über 44%ige Schwefelsäure, bei einem Wasserdampfdruck von 8 mm aufbewahrt. Die Untersuchung der Emanationsabgabe während des Erhitzens wurde in der von HAHN und SENFTNER<sup>2)</sup> beschriebenen und benutzten Apparatur ausgeführt. Als Strömungsgas wurde Stickstoff verwendet, der Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 100 cm<sup>3</sup>/min. Die Temperatur wurde um 6 bis 10° C gesteigert. Es wurde ohne Unterbrechung erhitzt. Das Emanationsvermögen (EV) der Präparate wurde sowohl mit Hilfe der von ZIMENS beschriebenen Strömungs- als auch nach der Kapselprobe bestimmt<sup>3)</sup>. Die Menge des zugesetzten Radiothors betrug 0,02 mg in Radiumäquivalenten für 1 g Niederschlag. Die gemessenen Einwaagen schwankten zwischen 15 und 30 mg.

#### Herstellung der Präparate und Beschreibung ihrer Emanationsvermögenskurve.

Die Gewinnung von Eisenhydroxydniederschlägen bei verschiedener Fällungsgeschwindigkeit. Es wurden zunächst u. a. folgende Präparate hergestellt:

1. 50 cm<sup>3</sup> 0,6 norm. Eisennitratlösung wurden während 100 Sekunden in 300 cm<sup>3</sup> 0,1 norm. Ammoniak einlaufen gelassen, wobei gerührt wurde.

2. 1500 cm<sup>3</sup> 0,1 norm. Ammoniak wurden während 50 Sekunden gerührt in 250 cm<sup>3</sup> 0,6 norm. Eisennitratlösung eingegossen.

3. 60 cm<sup>3</sup> 0,1 norm. Ammoniak wurden während 330 Sekunden in 100 cm<sup>3</sup> einer 0,024 norm. Eisennitratlösung unter Rühren einfließen gelassen.

Alle diese Präparate hatten verschiedenen Wassergehalt, der ohne Einfluß auf das Anfangsemanationsvermögen war. Die Anfangswerte schwankten um 80%.

Von dem Verlauf der Erhitzungskurven dieser Präparate anzu- sehen, so stimmen sie untereinander in allen wesentlichen Punkten überein.

D. N. RAIKOW, Z. analyt. Ch. 111 (1937) 179.    2) O. HAHN u. V. SENFTNER,

3) K. E. ZIMENS, loc. cit.

mit dem von HAHN und SENFTNER an Eisenhydroxyden beobachteten überein (Fig. 1, Kurve a)<sup>1)</sup>. Während der ersten 100° ein geringes Ansteigen, das auf Verdampfen von Wasser aus dem Gel zurückzuführen ist, wobei Emanation mitgerissen wird. Dann tritt durch weitere Wasserabgabe eine Oberflächenschrumpfung ein, die ein Absinken des EV zur Folge hat. Bei einer Temperatur, die zwischen 375° und 500° schwankt, setzt ein steiler Abfall des EV ein, den auf das Verglimmen<sup>2)</sup> des Eisenhydroxyds zurückzuführen ist. Über

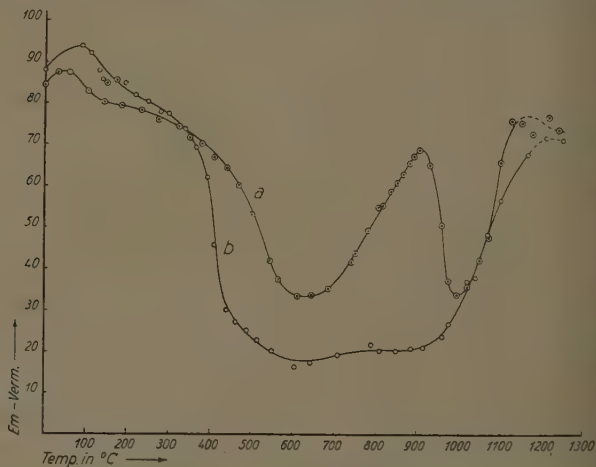


Fig. 1. Erhitzungskurven von Eisenhydroxyden. a) Hergestellt bei großer Fällungsgeschwindigkeit (Auflockerungseffekt), b) bei geringer Fällungsgeschwindigkeit (kein Auflockerungseffekt).

geht das Gel in den kristallisierten Zustand über. Von nun an bis 750° ändert sich das EV nicht wesentlich. Der geringe Abfall in der Kurve von HAHN und SENFTNER beschriebenen Kurve beruht darauf, daß hier mit Unterbrechungen erhitzt wurde, um auch die Zimmertemperaturwerte zu messen. Hält man nämlich die Temperatur an einer beliebigen Stelle der Kurve konstant, so sinkt das EV einige

<sup>1)</sup> Hier wie auch bei allen anderen Erhitzungskurven sind zu den Meßtemperaturen 20° zu addieren, da das Anfangsemaniervermögen bei Zimmertemperatur und nicht bei 0° bestimmt wurde. Die Meßgenauigkeit beträgt  $\pm 15^\circ \text{C}$ .

<sup>2)</sup> Vgl. Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie. Eisen, Teil 13, S. 131, und H. W. Kohlshütter, loc. cit.



etwas ab, weil sich ein Endzustand des Präparates einstellt. Bei Unterbrechen der Erhitzung, Abkühlen und Wiedererhitzen treten ähnliche Verhältnisse vor.

Der nun bei einer Temperatur von  $700^{\circ}$  bis  $750^{\circ}$  einsetzende Anstieg liegt in der Kurve von HAHN und SENFTNER ebenso wie das Maximum und das dann folgende Minimum bei höheren Temperaturen. Die absoluten Werte der Extreme liegen bei den verschiedenen Präparaten nicht immer gleich hoch, sind aber für ein und dasselbe Präparat gut reproduzierbar. Man sieht also, daß der allgemeine Kurvenverlauf der schnell ausgefällten Präparate mit dem von HAHN und SENFTNER beschriebenen übereinstimmt. Die Auflockerung wurde in der Arbeit von HAHN und SENFTNER als Austritt letzter Spuren Wasser aus dem Gitter des Hämatits, in dem es eingebaut gewesen sollte, erklärt.

Er Gewinnung von Eisenhydroxydniederschlägen bei geänderter Fällungsgeschwindigkeit. Es wurden nunmehr eine Reihe von Präparaten hergestellt, bei denen dem Hydroxyd Gelegenheit gegeben war, sich langsam auszuscheiden.

Es wurden  $250\text{ cm}^3$  einer  $0.6$  norm. Eisennitratlösung mit  $150\text{ cm}^3$   $0.1$  norm. Ammoniak gefällt, und zwar so, daß die Ammoniaklösung in 1 Stunde in die dauernd gerührte Eisensalzlösung in dünnem Strahl einlaufen gelassen wurde.

2.  $600\text{ cm}^3$   $0.1$  norm. Ammoniak wurden in 30 Minuten unter Rühren in  $100\text{ cm}^3$   $0.6$  norm. Eisennitratlösung einlaufen gelassen.

3.  $1500\text{ cm}^3$   $0.1$  norm. Ammoniak wurden unter Rühren in 15 Minuten zu  $250\text{ cm}^3$   $0.6$  norm. Eisennitratlösung zugetropft.

Dabei veränderte sich die Farbe der Lösungen von braun über rot zu rot. Bis zu zwei Drittel des Ammoniaks konnten zugesetzt werden, ohne daß die Lösung sich trübte.

Im ersten Teil der Erhitzungskurve unterscheiden sich diese Präparate nicht von den vorher beschriebenen, wenn man davon absieht, daß bei den langsam gefällten Präparaten das EV zwischen  $700^{\circ}$  und  $750^{\circ}$  tiefer liegt. Von  $750^{\circ}$  ab aber ist der Verlauf der Erhitzungskurven ein ganz anderer. Es fehlt ihnen der zwischen  $750^{\circ}$  und  $950^{\circ}$  auftretende Auflockerungseffekt<sup>1)</sup>, und das EV bleibt weiterhin praktisch konstant (Fig. 1. Kurve b). Erst bei  $950^{\circ}$  setzt

<sup>1)</sup> Das Wort Auflockerung bedeutet hier nur die plötzlich gesteigerte Fähigkeit, entweichen zu lassen, und soll keine Aussage über die Struktur des Eisens enthalten.

wieder ein Anstieg ein, der in den meisten Fällen in derselben Weise verläuft wie bei den Oxyden mit Auflockerungseffekt, nachdem ein Minimum überschritten ist. Von  $950^{\circ}$  an sind die Kurven bei verschiedenen Oxydarten wieder vergleichbar. Es setzt hier auf Grund der innerhalb des halben absoluten Schmelzpunktes erhöhten Molekularbewegung eine steigende Emanationsabgabe ein. Allerdings ist die Anstieg nicht in allen Fällen gleich. So zeigten einige Hydroxyde einen geringeren Anstieg des EV, was auf größere Kristallite schließen läßt (vgl. später).

### Diskussion der bisherigen Beobachtungen.

Welches sind nun die Unterschiede, die in dem einen Falle zur Auflockerung führen und im anderen nicht? Wird die Eisensalzlösung in die Ammoniaklösung getropft, so ist im Augenblick der Vermischung der Flüssigkeiten ein großer Ammoniaküberschuß vorhanden, d. h. die Ausscheidung des Hydroxyds erfolgt hier plötzlich. Eine Unzahl einzelner Eisenhydroxydmoleküle entsteht und bildet völlig ungeordnet den Niederschlag. Hierbei spielt die Einlaufgeschwindigkeit keine Rolle, da immer Ammoniak im Überschuß vorhanden ist. Anders, wenn Ammoniak zur Eisensalzlösung gegeben wird. Hier ist es neben Konzentrationsbedingungen — die im anderen Falle ebenfalls ohne Einfluß zu sein scheinen — die Einlaufzeit des Ammoniaks, die den Ausschlag gibt. Für die Fälle, in denen die Ammoniakkonzentration weit größer ist als die des Eisensalzes, wird im Augenblick des Eintropfens das Hydroxyd infolge der starken Konzentration des Ammoniaks an der Einflußstelle sehr rasch ausgefällt. Es kann sich in der verdünnten Eisensalzlösung, die ja nur geringe Säurekonzentration durch Hydrolyse besitzt, nicht wieder auflösen und bleibt infolgedessen in ungeordnetem Zustand. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn das Ammoniak schnell zur Salzlösung gegeben wird. Wird dagegen das Ammoniak langsam zu der stark gerührten Eisensalzlösung getropft, so kann sich zwar an der Einflußstelle Hydroxyd bilden, wenn die Konzentration des Ammoniaks dazu ausreicht. Dieses aber wird sich in der hydrolysensaurigen Lösung des Eisennitrats wieder auflösen, wenn das Ammoniak langsam genug zugegeben wird, und es bildet sich eine Lösung hochmolekularer basischer Salze (vgl. JANDER und KOHLSCHÜTTER)<sup>1)</sup>. Diese Verhältnisse

<sup>1)</sup> G. JANDER u. A. WINKEL, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 14; G. JANDER u. W. SCHEELE, **206** (1932) 241. H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. angew. Ch. **49** (1936) 15.

en werden erst nach Zugabe eines großen Teiles des Ammoniaks gefällt, und die entstehenden Hydroxyde haben, wie KOHLSCHÜTTER am Chromhydroxyd gezeigt hat, eine ganz andere Struktur als die schnell gefällten. Dieser Strukturunterschied der Hydrogele bleibt auch in irgendeiner Form bei der Erhitzung erhalten und bedingt zum Teil den Grund für das Ausbleiben der Auflockerung.

### Erzeugung des Auflockerungseffekts durch Vorbehandlung.

**Alterung unter heißem Wasser.** Von den oben untersuchten Eisenhydroxydniederschlägen wurde noch vor der Filtration ein Teil abgetrennt und unter destilliertem Wasser dreimal je 2 Stunden auf dem Wasserbad gealtert. Nach dem Altern waren die Präparate prächtig rot, zeigten aber Unterschiede im Farbton.

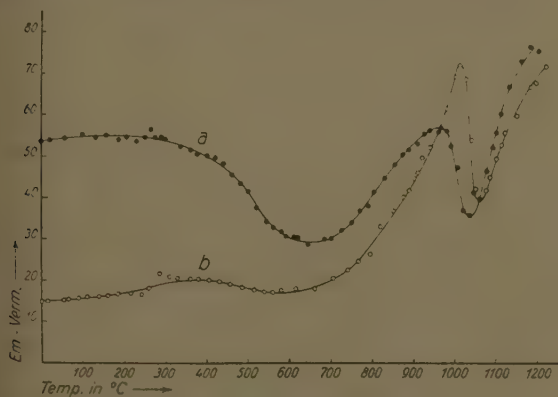


Fig. 2. Erhitzungskurven von unter heißem Wasser gealterten Eisenhydroxyden.  
a) Hergestellt bei großer, b) bei geringer Fällungsgeschwindigkeit.

Nach dieser Vorbehandlung ergaben Präparate, die schon von der Herstellung her die Auflockerung zeigten, einen Kurvenverlauf, der dem der nicht gealterten zwar ähnlich war, aber doch geringe Unterschiede aufwies (Fig. 2, Kurve a). Durch die Vorbehandlung ist das EV gesunken, was auf Vergrößerung der Teilchen schließen lässt. Das EV nimmt bis zur Verglimmtemperatur nicht weiter ab. Der Vorgang des Verglimmens ist nicht so ausgeprägt, und der Auflockerungseffekt ist um ungefähr 100° nach höheren Temperaturen verschoben.

Wird ein Hydroxyd ohne ursprüngliche Auflockerung in der beschriebenen Weise gealtert, so nimmt das EV stärker ab (erhöhte Kristallisationstendenz der langsam gefällten Präparate), das Präparat scheint nicht mehr zu verglimmen, und es zeigt sich jetzt, daß nach der Alterung der Auflockerungseffekt plötzlich auftritt und zwar bei denselben Temperaturen, wie bei den anderen gealterten Hydroxyden (Fig. 2, Kurve b).

Alterung in kaltem Wasser. Auch unter kaltem Wasser verändern sich die Gele ohne ursprüngliche Auflockerung derartig, daß sie, ohne die Farbe oder das Anfangsemaniervermögen merklich zu verändern, bereits nach 14 Tagen, stärker nach 8 Wochen den Auflockerungseffekt zeigen. Bei den schnell gefällten Hydroxyden scheint sich die Auflockerung unter gleichen Bedingungen weiter zu verstärken.

Es scheint also, als ob das Anbieten von freiem, d. h. nicht in irgendeiner Form an das Oxyd gebundenen Wasser die Ursache für die Auflockerung nachträglich hervorruft.

Erzeugung der Auflockerung durch Vorerhitzen auf hohe Temperaturen im feuchten Gasstrom. Eine andere Möglichkeit, die Auflockerung nachträglich hervorzurufen, war nach dem vorher Gesagten zu erwarten, wenn man einem Hydroxyd ohne Auflockerungseffekt während der Kristallisation Wasserdampf zusetzt. Es sollte auf diese Weise geprüft werden, ob das Wasser bei der Auflockerung etwas zu tun hat oder nicht.

Erhitzt man ein Hydroxyd ohne Auflockerung auf Temperaturen von  $100^{\circ}$  bis  $600^{\circ}$  einige Tage und leitet einen Stickstoffstrom, der mit Wasserdampf beladen ist, darüber, so zeigt die dann nach dem Abkühlen aufgenommene Erhitzungskurve tatsächlich eine deutliche Auflockerung (Fig. 3, Kurve a). Dabei genügen schon 2 mm Wasserdampftension, um den Effekt zu erzeugen. Erhitzungskurven des Eisenoxyd ohne Auflockerungseffekt, bei denen in feuchtem Stickstoffstrom fortlaufend erhitzt wurde, zeigten keine Abweichung von den in trockenem Stickstoff aufgenommenen. Zur Einleitung der Auflockerung ist also offenbar eine längere Einwirkung von Wasserdampf bei höheren Temperaturen notwendig. Ein bei Zimmertemperatur in der üblichen Weise über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat ohne Auflockerung zeigte innerhalb eines Jahres keine Veränderung in seiner Erhitzungskurve.

Trocknet man dagegen den Stickstoffstrom beim Vorerhitzen mit Phosphorpentoxyd und erhitzt wie oben, so bleibt der Effekt als

Fig. 3, Kurve b). Es gelingt aber nicht bei Oxyden, die den Auflockerungseffekt von vornherein zeigen, diesen durch Erhitzen auf 1000° und Überleiten eines mit Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffstromes zum Verschwinden zu bringen. In allen vorstehenden Fällen wurden die Präparate, wie schon erwähnt, nach dem Erhitzen abgekühlt und dann mit der Aufnahme der Erhitzungskurven wiederum mit Chlorcalcium getrockneten Stickstoffstrom begonnen.

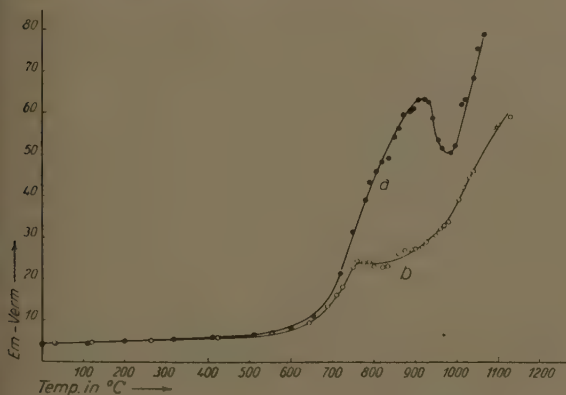


Fig. 3. Verhalten von Eisenhydroxyd hergestellt bei geringer Fällungsgeschwindigkeit: a) Nach dem Erhitzen auf 600° in feuchter Atmosphäre (induzierte Auflockerung), b) nach dem Erhitzen auf 600° in trockener Atmosphäre (keine Auflockerung).

#### Versuche zum Nachweis einer Wasserabgabe bei der Auflockerungstemperatur.

Bisher unveröffentlichte Versuche von Fräulein Dr. E. CREMER am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie über die noch ungeklärte Ursache der Auflockerung haben ergeben, daß beide Oxydarten während der Erhitzung von 600° auf 1000° kontinuierlich etwa 10% Wasser abgeben. Gleichzeitig findet auch eine Abgabe von Kohlendioxyd statt.

Das Verhalten der Auflockerung während und nach einer Reaktion im festen Zustand.

Erhitzt man eine molare Mischung von Eisenhydroxyd, das Auflockerung zeigt, und inaktivem Zinkhydroxyd (ohne Radiothor), so ergibt sich eine Erhitzungskurve, bei der die Auflockerung zwar

deutlich zu erkennen, aber verglichen mit der des reinen Eisenhydroxyds wesentlich kleiner ist (Fig. 4, Kurve a und b). Wird das Gemisch nun zuerst 5 Tage auf  $725^\circ$ , eine Temperatur, bei der nach HÜTTIG<sup>1)</sup> die Reaktion zwischen Zink- und Eisenhydroxyd sehr leicht vonstatten geht, erhitzt, so ist die Auflockerung verschwunden (Fig. 4, Kurve d). Augenscheinlich ist durch das längere Erhitzen auf  $725^\circ$  die Reaktion zwischen Zink- und Eisenoxyd zu Ende ge-

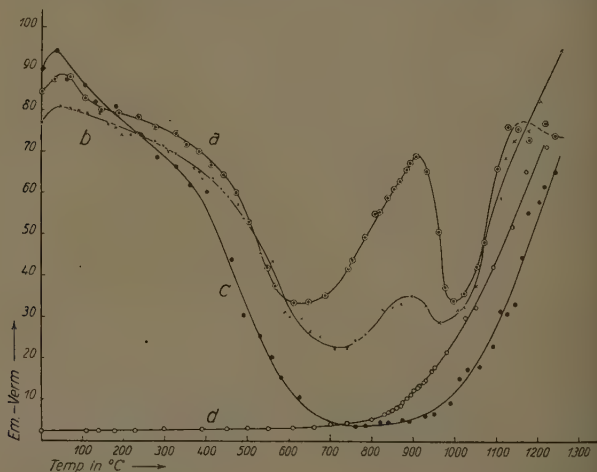


Fig. 4. Verhalten der Auflockerung bei einer Reaktion im festen Zustand. a) Eisenhydroxyd, dargestellt bei großer Fällungsgeschwindigkeit (Vergleichspräparat). b) Molare Mischung desselben Eisenhydroxyds mit inaktivem Zinkhydroxyd. c) Mischfällung von Eisen- und Zinkhydroxyd. d) Molare Mischung von Eisen- und Zinkhydroxyd wie bei b, aber auf  $725^\circ$  vorerhitzt.

führt. Eine Röntgenaufnahme zeigte nur noch sehr schwache Linien des Hämatits. Hydroxyde mit Auflockerung ohne Beimischung können, ohne daß sich diese verliert oder verkleinert, 5 Tage auf  $725^\circ$  erhitzt werden. Erst eine Erhitzung auf  $800^\circ$  läßt in dieser Zeit die Auflockerung kleiner werden. Eine gemeinsame Fällung von Zink- und Eisenhydroxyd, unter Bedingungen vorgenommen, die zur Auflockerung führen sollten, zeigt den Auflockerungseffekt nicht (Fig. 4, Kurve c). Dies hat seinen Grund offensichtlich darin, daß die innere Durchdringung der Reaktionsteilnehmer in der Mischfällung nicht

<sup>1)</sup> G. HÜTTIG, Z. Elektrochem. 41 (1935) 527.



tion im festen Zustand erleichtert. Röntgenuntersuchungen von HILPERT<sup>1)</sup> an allerdings heiß gefüllten gemeinsamen Niederschlägen von Zink- und Eisenhydroxyd lassen von vornherein Interferenzen erwarten, die dem Ferrit angehören.

#### Diskussion der Ergebnisse.

Die seinerzeit von HAHN und SENFTNER gegebene Erklärung des Effektes durch Abgabe letzter Wasserspuren aus dem Gitter ist schwer vereinbar mit den von CREMER gefundenen Resultaten, nach denen beide Oxydarten größenordnungsmäßig gleiche und nur geringe Mengen Wasser abgeben. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß eine so geringe Wassermenge das Eisenoxyd derartig auflockern kann. Aus dem von CREMER bestimmten Wassergehalt läßt sich leicht errechnen, daß auf 600 Eisenoxyd-moleküle nur etwa ein Wassermolekül kommt. Die Tatsache aber, daß nach der Reaktion im festen Zustand von Zink- und Eisenoxyd die Auflockerung vermindert wird, weil das Wasser (falls im Gitter des Hämatits tatsächlich vorhanden) bei der Bildung des neuen Gitters Gelegenheit hat zu verdunsten, könnte für die Erklärung durch Wasserabgabe sprechen. Ebenso ist mit der nachträglichen Induzierung des Auflockereffektes durch Erhitzen unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre vereinbar, daß das Wasser ursächlich an der Bildung des Effektes beteiligt ist. Über den Mechanismus der Auflockerung, d. h., ob wirkliche Reste von Wasser die Veranlassung zur Auflockerung geben, können noch keine Angaben gemacht werden.

Man könnte die Erklärung der oben erwähnten Induzierung des Effektes in wasserdampfhaltiger Atmosphäre und das Ausbleiben des lockeneren auch ohne den Einbau von Wasser in folgender Richtung vermuten. Aus den Versuchen scheint hervorzugehen, daß das Wasser in irgendeiner Form katalytisch am Wachstum der Kristalle beteiligt ist, ohne selbst in das Gitter eingebaut zu werden. Es würde sich auch erklären, daß die Auflockerung sich mit trockenem Stoff, wenn sie einmal vorhanden ist, nicht wieder beseitigen läßt und daß das Oxyd während der ganzen Auflockerung ein unverändertes Hämatitgitter zeigt. Röntgenaufnahmen zeigten nämlich, daß die Oxyde auf die Auflockerungstemperaturen erhitzt wurden, bei steigender Temperatur nur eine Verschärfung, aber keine Veränderung der Linien.

<sup>1)</sup> S. HILPERT und A. WILLE, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 291.

Daß die Auflockerung auf irgendwelche Nebenreaktionen, z. B. Reduktion des Hämatits durch Fettdämpfe oder Staubeilchen zurückzuführen ist, dürfte ausgeschlossen sein. Erstens wirken sich die Einflüsse nach Ansicht von FRICKE<sup>1)</sup> bei Anwendung der Emanationsmethode nicht aus, und zweitens ist die Auflockerung, wie später gezeigt wird, auch beim Thoriumhydroxyd zu beobachten, wo eine Reduktion keine Rede sein kann.

#### Farbänderungen und Emanationsvermögen.

Als Untersuchungsergebnis allgemeiner Art läßt sich noch hinzufügen, daß der Änderung des EV eine Änderung der Farbe parallel geht. Mit der Änderung der Farbe von braun über rot und violett zu schwarz nimmt das EV ab. Dies zeigt sich besonders gut an manchen Hydroxyden ohne Auflockerung, die eine ausgeprägte Tendenz zum Kristallisieren haben und die bei der immer auftretenden Temperaturauflockerung bei 950° nur einen geringen Anstieg des EV zeigen. Diese Oxyde haben auch ab 950° infolge größerer Kristallgröße eine sehr viel dunklere Farbe als gleich erhitzte andere mit starkem Anstieg des EV. Genauere Untersuchungen in dieser Richtung sind bisher nicht gemacht worden.

#### Untersuchung von Thoriumhydroxyden.

In der schon öfter zitierten Arbeit von HAHN und SENFTNER wurde die Annahme, daß die Auflockerung der Eisenoxyde bei 800° durch Abgabe von Wasser erfolgt, dadurch erhärtet, daß bei Thoriumoxyden ein ähnlicher Effekt zu beobachten war und gleichzeitig ein Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte. Es schien daher wissenschaftlich, auch das Thoriumhydroxyd einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, um zu prüfen, ob auch hier das Auftreten der Auflockerung von den Herstellungsbedingungen der Präparate abhängt. Die Verbindungen des Thoriums sind für die Untersuchung mit der Emanationsmethode besonders gut geeignet, weil das eingebauten Radiothor ein Isotop des Thoriums ist und sich so völlig homogen in der Substanz verteilt.

Es wurden unter anderen folgende Hydroxyde hergestellt:

1. 30 cm<sup>3</sup> 0·8 norm. Thoriumnitratlösung wurden in 320 cm<sup>3</sup> 0·1 norm. Ammoniak in 3 Minuten einlaufen gelassen. Die Auflockerung erfolgte also plötzlich.

<sup>1)</sup> R. FRICKE und M. KIMMERLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 474.

2. 240 cm<sup>3</sup> 0·1 norm. Ammoniak wurden innerhalb von 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden unter Rühren in 30 cm<sup>3</sup> 0·8 norm. Thoriumnitratlösung eingeopft. Noch mehr als beim Eisenhydroxyd ist hier die Bildung einer kolloiden Lösung zu beobachten. Erst wenn der größte Teil des Fällungsmittels zugegeben ist, beginnt das Ausflocken des Niederschlages.

Nach der Fällung wurden die Hydroxyde, wie beim Eisen beschrieben, weiter behandelt und untersucht. Die EV der so her-

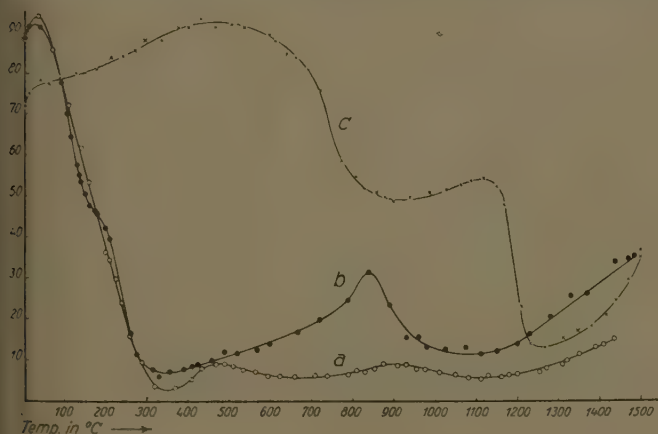


Fig. Erhitzungskurven von Thoriumhydroxyden. a) Langsam gefälltes Präparat in trockener Atmosphäre, b) dasselbe Hydroxyd in feuchter Atmosphäre, c) unter heißem Wasser gealtertes Präparat.

gestellten Präparate wie auch einiger anderer, auf die hier nicht eingegangen wird, unterschieden sich nicht wesentlich voneinander und lagen zwischen 80 bis 85 %.

Es zeigte sich nun, daß der Verlauf der Erhitzungskurven beim Thoriumhydroxyd weitgehend unabhängig von der Herstellung ist (Fig. 5, Kurve a). Der einzige zu beobachtende Unterschied zwischen langsam und schnell gefällten Hydroxyden besteht darin, daß der vor 100° einsetzende Abfall des EV bei langsam ausgeschiedenen Hydroxyden schon bei etwa 325° beendet war, während im anderen Fall der Tiefpunkt des EV um 425° erreicht wurde. Dieses Abfallverhalten und die Steilheit des Abfalles sind unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit und auch davon, ob in feuchter oder trockener

Atmosphäre erhitzt wird. Das EV im Temperaturbereich von 30° bis 800° schwankt zwischen 2 und 8 %. HAHN und SENFTNER haben hier ein EV von praktisch Null gefunden. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß damals mit Unterbrechungen erhitzt wurde und im hier beschriebenen Falle fortlaufend. Eine Auflockerung konnte bei 800° nicht festgestellt werden, wenn zum Abströmen ein mit Chlorcalcium getrockneter Stickstoffstrom verwendet wurde. Die von HAHN und SENFTNER beobachtete Gewichtsabnahme konnte jedoch unter diesen Versuchsbedingungen bestätigt werden (vgl. Tabelle 1, Spalte 2). Diese Gewichtsabnahme dürfte neben der Abgabe von Wasser wohl in erster Linie auf das Entweichen von Kohlendioxyd zurückzuführen sein. Das Thoriumhydroxyd hat stärkere basische Eigenschaften<sup>1)</sup> als das Eisenhydroxyd und vermag deshalb aus der Luft während des Trocknens Kohlendioxyd aufzunehmen. Außerdem können bei der Fällung des Thoriumhydroxyds mit Ammoniak, falls dieses nicht ganz frei von Kohlendioxyd, basische Carbonate ausgefällt werden. Daß tatsächlich beträchtliche Mengen an Kohlendioxyd vorhanden waren, ließ sich leicht durch Übergießen der Hydroxyde mit Salzsäure und Auffangen des entwichenen Gases über Barytwasser nachweisen. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß die Gewichtsabnahme und die Auflockerung nicht miteinander gekoppelt sein müssen.

Tabelle 1.

$T^{\circ}$	Gewichtsabnahme des nicht gealterten Gels in Proz.	Gewichtsabnahme des gealterten Gels in Proz.
360	18.6	4.6
600	22.4	6.6
900	25.3	9.7
1360	26	11.8

Wird dagegen die Erhitzung nicht in getrocknetem, sondern in mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur gesättigtem Stickstoff durchgeführt, so tritt der von HAHN und SENFTNER beschriebene Auflockerungseffekt deutlich auf (Fig. 5, Kurve b). Die Gegenwart von Wasserdampf bei höheren Temperaturen bewirkt also auch hier die Auflockerung.

<sup>1)</sup> R. FRICKE und G. HÜTTIG, Hydroxyde und Oxyhydrate. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. S. 228.

**Verhalten der Thoriumhydroxyde nach Vorbehandlung.**

**Alterung unter heißem Wasser.** Werden sowohl schnell als auch langsam gefällte Hydroxyde, wie beim Eisen beschrieben, in einem Wasserbad gealtert, so verändert sich ihr Anfangsemaniervermögen nur wenig (vgl. GRAUE)<sup>1)</sup>. Es beträgt noch etwa 75%. Die Erhitzungskurven beider Hydroxydarten unterscheiden sich voneinander gar nicht, sind aber grundsätzlich verschieden von denen der nicht gealterten Ausgangssubstanzen (Fig. 5, Kurve c). Während die nicht vorbehandelten Hydroxyde zwischen 100° und 350° einen steilen Abfall des EV aufweisen, zeigen die gealterten Präparate trotz ihres hohen EV von 75% noch einen weiteren Anstieg. Erst oberhalb 700° setzt ein Abfall ein, der in der Mehrzahl der Fälle, aber nicht immer stufenweise vor sich geht. Dieses Absinken des EV geht bis zu einer Temperatur von etwa 1300°. Von da an beginnt wieder, wie auch bei den nicht gealterten Hydroxyden, ein Anstieg, der wohl auf der in der Nähe des halben absoluten Schmelzpunktes beginnenden Gitterauflockerung beruht. Ebenso wie bei den nicht gealterten Gelen ist hier bis zu einer Temperatur von 1360° ein Gewichtsabnahme festzustellen (Tabelle 1, Spalte 3).

**Alterung im feuchten Gasstrom bei höheren Temperaturen.**

Wurde ein Thoriumhydroxyd, wie beim Eisen beschrieben, einige Tage in einem feuchten Stickstoffstrom auf 600° erhitzt, dann abgeleitet und darauf seine Emanierkurve aufgenommen, so zeigte sich ein deutlicher Auflockerungseffekt, dessen Maximum bei 875° lag.

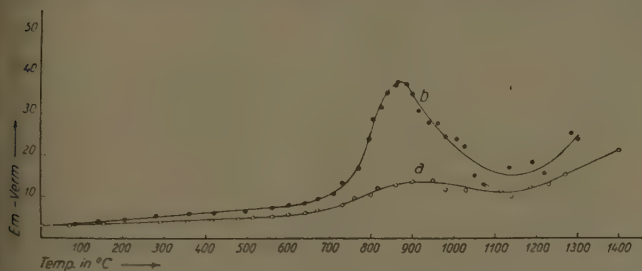


Fig. 5. Verhalten von Thoriumhydroxyden nach Vorerhitzung. a) In trockener Atmosphäre (keine Auflockerung), b) in feuchter Atmosphäre (induzierte Auflockerung).

<sup>1)</sup> G. GRAUE, Kolloid-Beih. 32 (1931) 403.

Genau wie bei den Eisenhydroxyden blieb diese Auflockerung aus, wenn man das Thoriumhydroxyd in völlig trockener Atmosphäre erhitzte (Fig. 6). Es ist also beim Thoriumhydroxyd eine durch die Emaniermethode zu erkennende Auflockerung zu erzeugen. Während jedoch beim Eisenhydroxyd dieser Effekt schon durch die Art der Herstellung bedingt sein konnte, oder sich beim Altern unter Wasser einstellte, gelang es beim Thoriumhydroxyd nur durch Altern in Gegenwart von Wasserdampf bei höheren Temperaturen eine Auflockerung zu induzieren.

#### Ergänzung der bisherigen Ergebnisse durch Röntgenaufnahmen.

Die mit der Emaniermethode gefundenen Ergebnisse beim Thorium lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die nicht vorbehandelte Hydroxyde sind von lockerer Struktur. Beim Erhitzen schrumpfen sie sehr schnell, und schon bei  $375^{\circ}$  ist aus dem schwammigen Gel eine wesentlich oberflächenärmere Substanz geworden. Das EV ist soweit gesunken, daß man einen kristallisierten Körper vermuten könnte. Das EV unter heißem Wasser gealterter Hydroxyde ist gegenüber dem der nicht vorbehandelten bei Zimmertemperatur kaum verändert. Dagegen behalten sie ihre oberflächenreiche Struktur bei höheren Temperaturen bei und vereinigen sich erst bei  $700^{\circ}$  in größeren Kristalliten (Fig. 5).

Diese Ergebnisse sollten nun durch Röntgenaufnahmen bestätigt werden. Dabei ergab sich, daß das nicht vorbehandelte Hydroxyd, wie zu erwarten, keine Interferenzen zeigte (Fig. 7, Aufnahme 1). Erstaunlicherweise ließen sich aber auch nach dem Erhitzen auf  $375^{\circ}$  noch keinerlei Linien nachweisen (Aufnahme 2), so daß trotz des geringen EV von 5% sicher noch kein kristallisierter Körper, sondern eine röntgenamorphe Substanz vorlag. Eine nach dem Erhitzen auf  $600^{\circ}$  gemachte Aufnahme zeigte dann deutliche, wenn auch noch nicht sehr scharfe Linien (Aufnahme 4). Dieser Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand wirkt sich in diesem Fall im EV nicht mehr aus; die Kurve des EV ändert sich im Bereich von  $400^{\circ}$  bis  $1100^{\circ}$  so gut wie gar nicht. Weitere Aufnahmen zeigten, daß mit steigender Temperatur die Linien bis  $1360^{\circ}$  immer schärfer wurden (Aufnahme 5).

Wird dagegen das Erhitzen in wasserdampfhaltiger Atmosphäre vorgenommen und nicht zu schnell erwärmt ( $1.5^{\circ}$ /min), so treten schon bei  $375^{\circ}$  schwache Interferenzen auf (Aufnahme 3). Zu



Kontrolle wurde ein zweiter Versuch mit der gleichen Erhitzungsgeschwindigkeit durchgeführt und der Gasstrom getrocknet. Dabei blieben die Interferenzen aus. Im EV traten dagegen wesentliche Unterschiede nicht auf.

Das Thoriumhydroxyd verhält sich in diesem Fall anscheinlich so wie das Zinnhydroxyd<sup>1)</sup>, das auch, wie in der Literatur angegeben, nach dem Erhitzen auf 100° noch keine Röntgeninterferenzen aufweist.

Wurden die auf dem Wasserbad gealterten Hydroxyde untersucht, so waren von vornherein deutliche Linien zu erkennen (Aufnahme 6), die ebenfalls bis 1300° dauernd an Schärfe zunehmen. Dabei konnte ein scharfer Unterschied zwischen den einzelnen Stufen, wie sie die Emanierkurven zeigen, nicht festgestellt werden.

Es liegt hier also der interessante Fall vor, daß ein kolloidaler Körper gegen ein kristallines EV zeigt, während ein kristallines sich durch hohes EV auszeichnet. Ein Absinken des EV bedeutet also unbedingt einen Übergang des untersuchten Körpers in den kristallisierten Zustand, ebenso wie ein hohes EV unbedingt auf amorphen Zustand schließen läßt.

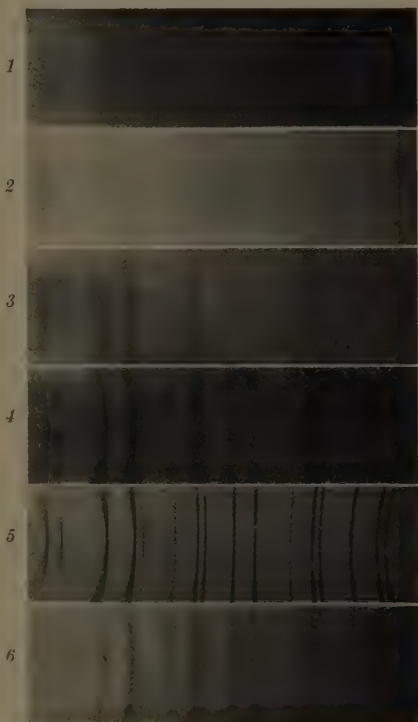


Fig. 7. Röntgenaufnahmen verschieden vorbehandelter Thoriumhydroxyde. 1 Nicht vorbehandelt (hohes EV). 2 Auf 375° in trockener Atmosphäre erhitzt (niedriges EV). 3 Auf 375° in feuchter Atmosphäre erhitzt (niedriges EV). 4 Auf 600° in trockener Atmosphäre erhitzt (niedriges EV). 5 Auf 1300° in trockener Atmosphäre erhitzt (niedriges EV). 6 Unter heißem Wasser gealtert, nicht erhitzt (hohes EV).

<sup>1)</sup> R. FRICKE und G. HÜTTEGGER, loc. cit., S. 221.

Die Erklärung des hohen EV der gealterten Hydroxyde dürfte wohl darin zu suchen sein, daß beim Altern unter Wasser sich eine große Zahl einzelner Kristallite gebildet hat, die völlig ungeordnet und sperrig nebeneinander liegen, so daß aus den dabei vorhandenen Zwischenräumen die Emanation durch Diffusion leicht entweichen kann. Diese Kristallite vereinigen sich erst bei hohen Temperaturen zu größeren Einheiten, da ja das Thoroxyd nur geringe Tendenz zur Kristallisation besitzt. Dies zeigt sich auch darin, daß das nicht gealterte Hydroxyd trocken erhitzt bis  $375^{\circ}$  amorph bleibt. Es Absinken des EV läßt auf starke Schrumpfung und Verwachsung der Sekundärteilchen schließen.

Die Versuche beim Thorium zeigen, daß die Emaniermethode Einblicke in die Art des Verteilungsgrades und die Struktur ermöglicht, wo die Röntgenmethode allein versagt und zu falschen Schlüssen führen kann. Besonders bei den schwer schmelzbaren Oxyden, die auch katalytisch von Bedeutung sind, werden durch die Emaniermethode wichtige Ergänzungsmessungen zu Röntgen- und anderen Untersuchungen möglich gemacht.

#### **Beeinflussung des Emaniervermögens durch Beimischung kristallisierter oder amorpher inaktiver Substanzen.**

Um nähere Aussagen über die mit der Emaniermethode gewonnenen Ergebnisse machen zu können, ist es vor allem notwendig, sich über die Vorgänge, die zur Abgabe der Emanation führen, Klarheit zu verschaffen. Die Thoriumemanation wird aus dem Thorium unter Aussendung von  $\alpha$ -Teilchen gebildet. Dabei bekommt das Emanationsatom einen Rückstoß und wird vom Platz seines Mutteratoms weggeschleudert. Dieser Rückstoß ist so groß, daß das Emanationsatom durch einige hundert Å Materie geschossen werden kann. Bei schwammigen, praktisch amorphen Substanzen wird dieser Rückstoß keinen Einfluß auf die Menge der austretenden Emanation haben. Die in ein Gel hineingeschossenen Atome werden durch Diffusion austreten können und so in die umgebende Atmosphäre gelangen.

Ist die mit der Emaniermethode untersuchte Substanz aber kristallin, so wird, wenn die Kristallite nicht allzu groß gegen den Rückstoßreichweite sind, ein großer Teil der durch Rückstoß aus einem Kristallit entweichenden Emanationsatome in die benachbarten Teilchen hineingefeuert werden und darin stecken bleiben.

Von dieser Überlegung ausgehend wurde ein aktives Zinkhydroxyd hergestellt. Das Präparat wurde aus einer 0·2 norm. Zinknitratlösung mit 200 cm<sup>3</sup> 0·1 norm. Ammoniak während 15 Minuten gefällt. Der Zinknitratlösung wurden 0·08 mg in Radiumäquivalenten Radiothor (der Muttersubstanz des Thorium X), eine größere Menge als beim Eisenhydroxyd, zugesetzt, da das Zinkhydroxyd nicht alles Radiothor aus der Lösung aufnimmt. Es ist bekannt, daß Zinkhydroxyd bald nach der Herstellung kristallin wird, wobei sich röntgenographisch Linien des Zinkoxyds zeigen. Im hier beschriebenen Falle wurde dies durch Röntgenaufnahmen bestätigt, deren deutliche, wenn auch nicht scharfe Linien einer Teilchengröße von etwa  $10^{-6}$  cm entsprachen. Das EV des so hergestellten Hydroxyds war, wie nach dem vorher Gesagten zu erwarten, nicht so hoch wie beim Eisenhydroxyd. Es betrug bei 8 mm Wasserdampftension 22%. Wurde dagegen in einer mit Chlorcalcium getrockneten Atmosphäre gemessen, so sank das EV auf 16%. Diese Änderung des EV ist völlig reversibel, und es stellen sich bereits nach 1 Stunde genügend konstante Werte ein. Der Anstieg in feuchter Atmosphäre geht schneller vor sich als das Absinken des EV in trockener. Es wurde für diese Versuche der Stickstoff entweder durch 44%ige Schwefelsäure geleitet oder mittels eines Dreiweghahnes über Chlorcalcium. Auf diese Weise konnten die Austrocknungs- und Wiederbewässerungsvorgänge beliebig oft wiederholt werden. Es liegt hier wohl auch von anderer Seite wiederholt beobachteter Effekt vor, nach dem das EV von Oxyden in feuchten Gasen ansteigt, weil die Oberfläche durch Quellung verändert wird, während Austrocknen eine Schrumpfung hervorruft<sup>1)</sup>.

Wird dem oben beschriebenen Zinkhydroxyd inaktives Eisenhydroxyd (ohne Radiothor) beigemischt, so steigt das EV mit wachsenden Mengen zugemischten Eisenhydroxyds bis zu einem Grenzwert von etwa 65% (Fig. 8. Kurve a). In Fig. 8 sind auf der Abszisse die Prozente der aktivierten Substanz in der Mischung aufgetragen und auf der Ordinate das EV. Wird dagegen emanierendes Eisenhydroxyd mit inaktivem Zinkhydroxyd gleicher Herstellung wie das vorher beschriebene aktive vermischt, so sinkt das EV mit steigenden Mengen inaktiver Substanz ab (Fig. 8. Kurve b). Dieser Effekt zeigte

<sup>1)</sup> R. MUMBRAUER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 20. R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 215. O. HAHN und M. BILTZ, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323.

sich in beiden Fällen schon beim einfachen Vermischen der Substanzen, wurde aber beim Verreiben im Achatmörser stärker. Die in der Fig. 8 gezeichneten Kurven beziehen sich auf die verriebenen Präparate.

Zunächst konnte die Erklärung für den Anstieg in einer Adsorptionsverdrängung zu suchen sein. Es bestand nämlich die Möglichkeit, daß das EV des Zinkhydroxyds so klein ist, weil ein großer Teil der in den Zwischenräumen des Hydroxyds diffundierende

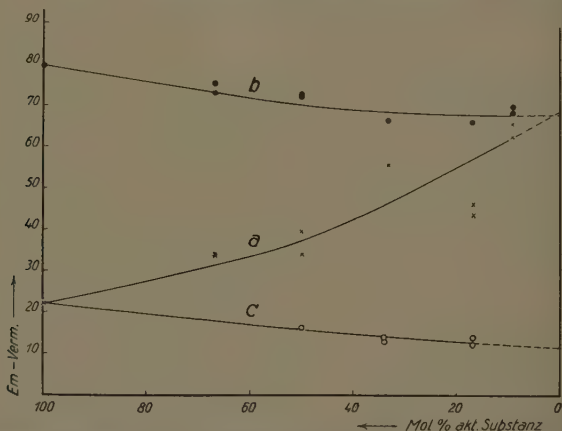


Fig. 8. Änderung des EV durch Beimischung inaktiver Substanzen.

- a) Mischungen von emanierendem Zinkhydroxyd und steigenden Mengen inaktive Eisenhydroxyd. b) Mischungen von emanierendem Eisenhydroxyd und steigende Mengen inaktivem (kristallinem) Zinkhydroxyd. c) Mischungen von emanierende Zinkhydroxyd und steigenden Mengen inaktivem, geglühtem Eisenoxyd.

Emanationsatome von adsorptionsfähigen Zentren festgehalten wurde. Der oben erwähnte Anstieg in feuchter Atmosphäre wäre dann dadurch zu erklären gewesen, daß ein Teil der aktiven Zentren von Wassermolekülen besetzt wurde und so für die Adsorption von Emanation ausfiel, und deshalb ein größerer Bruchteil von ihr entweichen konnte. Die Desorption des Wassers bei Überleiten getrockneten Stickstoffes mußte dann wieder die Adsorption der Emanation begünstigen. In ähnlicher Weise hätte nun auch das Eisenhydroxyd adsorptionsfähige Stellen besetzen oder verdecken können, wodurch eine Erklärung für das höhere EV der Mischungen gegeben wäre.

Um festzustellen, ob wirklich eine Adsorptionswirkung des Zinkhydroxyds vorliegt, wurde die abgegebene Emanation einer bestimmten Einwaage von Zinkhydroxyd gemessen. Darauf wurde die in Schiffehen ausgebreitete Substanz mit steigenden Mengen inaktiven Zinkhydroxyds überschichtet. Es zeigte sich, daß selbst die zehnfache Menge an inaktiver Substanz der aktiven überschichtet keine Änderung der gemessenen Aktivität und damit des EV bewirkte. Das gilt sowohl in feuchter als auch trockener Atmosphäre.

Tabelle 2. Aktivität beim Überschichten von 30 mg aktivem Zinkhydroxyd mit inaktivem.

mg Überschichtung	Feuchter Gasstrom	Trockener Gasstrom
0	230·5	191
44·8	233	185
136·8	224	189
324·5	228	190·6

Außerdem wurden Gemische von aktivem und inaktivem Zinkhydroxyd in verschiedenem Mengenverhältnis hergestellt und diese sowohl nach dem Mischen als auch nach dem Verreiben im Achatmörser gemessen (Tabelle 3). Auch hierbei zeigte sich, daß die abgegebene Emanationsmenge innerhalb der nicht unerheblichen Versuchsfehler konstant blieb. Damit ist bewiesen, daß eine meßbare

Tabelle 3. Aktivität beim Verreiben von aktivem mit inaktivem Zinkhydroxyd bezogen auf 1 mg aktive Substanz.

% aktives Zinkoxyd	Feuchter Gasstrom	Trockener Gasstrom
100	12·7	9·7
43·5	11·7	8·5
23·6	11·7	8·4
15·6	12·6	9·3
10·5	11·2	8·1
6·2	12·8	9·5

Adsorptionswirkung des Zinkhydroxyds auf die Emanation nicht stattfindet, und daß der Anstieg des EV der Zink—Eisenhydroxydsche nicht auf einer Adsorptionsverdrängung beruhen kann.

Worauf ist nun der Mischeffekt zurückzuführen? Wie anfangs bemerkt, hat das Eisenhydroxyd eine schwammige Struktur, aus der bei Diffusion fast alle in ihm entstehenden Emanationsatome in die umgebende Atmosphäre gelangen. So erklärt sich das hohe EV

der Eisenhydroxyde. Im Zinkhydroxyd werden dagegen ein Teil der gebildeten Atome durch den Rückstoß in benachbarte Teile hineingeschossen. Ist ein Zinkhydroxydteilchen nicht von seinesgleichen, sondern wie im Fall der Gemische, von Eisenhydroxyd umgeben, so gelangt die Emanation zum Teil in dieses und kann von dort durch Diffusion entweichen. Die 65% Emanationsvermögen (siehe vorlfr) können also als Emanationsvermögen eines einzelnen Hydroxydteilchens gewertet werden. Umgekehrt muß die Beimischung von inaktivem Zinkhydroxyd zu hochemanierendem Eisenhydroxyd ein Absinken des EV zur Folge haben, da jetzt die Emanationsatome aus dem Eisenhydroxyd in die Teilchen des Zinkhydroxyds geschossen werden und dort stecken bleiben. Warum sich mit wachsender Menge inaktiver Substanz in beiden Fällen der gleiche Grenzwert einzustellen scheint, und ob dieser Beobachtung eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, darüber können Aussagen auf Grund der bisherigen Versuchsreihe noch nicht gemacht werden.

Die hier gegebene Erklärung findet ihre Bestätigung in folgenden Versuchen. Ein auf  $1240^{\circ}$  erhitztes inaktives Eisenoxyd wurde mit einem zu 84% emanierenden Eisenhydroxyd vermischt und verrieben. Die Mischung aus einem Teil aktiver und drei Teilen inaktiver Substanz zeigte ein EV von 57% und die im Verhältnis 1:10 gemischten Komponenten emanieren nur noch zu 22%. Hier war ein Teil der Emanation aus dem amorphen Eisengemisch in das kristallisierte Eisenoxyd geschossen und kann nicht mehr entweichen.

Auch Mischungen von inaktivem geglähten Eisenoxyd und aktivem Zinkhydroxyd wurden hergestellt, und zwar in denselben Verhältnissen wie bei den oben beschriebenen Gemengen der beiden Hydroxyde. Die Ergebnisse sind in Fig. 8, Kurve c dargestellt. In diesem Fall blieb das EV nicht nur konstant, sondern es trat sogar noch ein geringes Absinken ein, weil das Eisenoxyd besser kristallisiert ist als das Zinkhydroxyd und weniger der einmal hineingeschossenen Emanationsatome entweichen läßt. Wie zu erwarten, zeigt eine Mischung eines auf  $1240^{\circ}$  erhitzten aktiven Eisenoxys mit inaktivem Eisenhydroxyd ein höheres Emanationsvermögen als das reine, geglähte Eisenoxyd. Und zwar steigt das Emanationsvermögen von 0.8% bei einem Mischungsverhältnis von aktiver zu inaktiver Substanz wie 1:1 auf 10% an.

Von dem eben beschriebenen Gemisch wurden auch noch Erhitzungskurven aufgenommen. Ein reines, einmal auf Temperatur



Über 1000° erhitztes Eisenpräparat zeigt nämlich, wenn es wieder abgekühlt wird, bis etwa 800° keine wesentliche Änderung des EV (v. HAHN und SENFTNER). Bei dem Gemisch ist also jede Änderung des EV auf Veränderungen im Hydroxyd und nicht im gegläuteten Oxyd zurückzuführen, und wir spielen hierbei nach dem früher Gesagten nur die durch Diffusion entweichenden Atome eine Rolle. Es zeigte sich nun tatsächlich, daß der Verlauf der Erhitzungskurve von gegläutetem aktivem Eisenoxyd und inaktivem Eisenhydroxyd bis 800° derselbe ist wie bei den von vornherein mit Radiothor versetzten Hydroxyden (Tab. 9). Dabei ist nur der Kurventypus betrachtet. Das EV der Mischung aus aktivem gegläutetem und oberflächenreichem inaktivem Eisenhydroxyd ist tatsächlich kleiner als das der oberflächenreichen aktiven Hydroxyde.

Es ist also auf diese Weise möglich, mit der Emaniermethode Untersuchungen auszuführen, ohne die zu untersuchende Substanz selbst radioaktiv zu infizieren.

### Zusammenfassung.

1. Mittels der Emaniermethode werden beim Erhitzen von Eisenhydroxyden verschiedener Herstellungsart Unterschiede im Verhalten festgestellt, die durchaus zu reproduzieren, aber nach anderen Methoden nicht nachweisbar sind.

Schnell gefällte Präparate zeigen nämlich — in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen — bei etwa 850° ein plötzliches starkes Ansteigen des EV, dem ein steiles Absinken folgt; langsam gefällte Präparate zeigen dagegen den Effekt nicht.

Bei langsam ausgeschiedenen Hydroxyden läßt sich die Auflockerung nachträglich induzieren a) durch Altern unter Wasser, b) durch Erhitzen im feuchten Gasstrom.

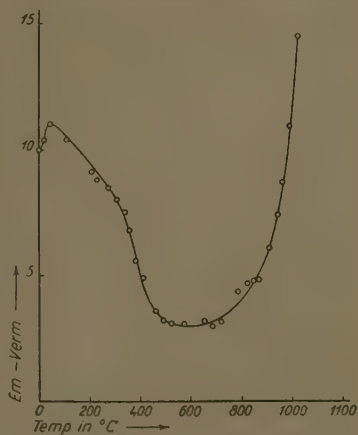


Fig. 9. Erhitzungskurve eines Gemisches von gegläutetem aktivem Eisenoxyd und inaktivem Eisenhydroxyd.

Nach einer Reaktion im festen Zustand verschwindet die Auflockerung.

2. Auch Thoriumhydroxyd zeigt ein ähnliches Verhalten. Es gelingt jedoch nicht, die Auflockerung durch die Art der Herstellung zu erzeugen oder zu vermeiden. Nur durch Einwirkung von Wasserdampf bei höheren Temperaturen läßt sich die Auflockerung erzwingen.

Unter heißem Wasser gealtert, werden Thoriumhydroxyde röntgenkristallin, behalten aber ihr hohes EV bis zu Temperatur von  $700^{\circ}$  bei. Nicht gealterte Hydroxyde dagegen bleiben beim Erhitzen zunächst amorph und ihr EV sinkt bis zu  $375^{\circ}$  stark ab.

Als Erklärung für diesen zunächst sehr auffallenden Befund wird angenommen, daß durch das Altern unter heißem Wasser kleinste Einzelkristallite entstehen, die auch beim stärkeren Erhitzen als solche bestehen bleiben, daß dagegen die nicht gealterte Hydroxyde beim Erhitzen zu unregelmäßigen (röntgenamorphe) Sekundärteilchen zusammenbacken.

3. Beim Mischen von emanierenden Substanzen mit inaktivem können willkürlich Änderungen des EV im Sinne einer Erhöhung oder Erniedrigung erzielt werden. Ist die emanierende Substanz kristallin und die zugemischte oberflächenreich und amorph, wie z. B. das Eisenhydroxyd, so erhöht sich das EV. Im umgekehrten Fall wird das EV verkleinert.

Erklärt wird dieser Effekt dadurch, daß die durch Rückstrahlung entweichenden Emanationsatome in kristallisierten Körpern stecken bleiben, während sie aus oberflächenreichen, amorphen Substanzen durch Diffusion entweichen können<sup>1)</sup>.

Herrn Prof. O. HAHN möchte ich auch an dieser Stelle für seine stete Förderung, sein ständiges Interesse und seine Anregungen bei Durchführung dieser Arbeit meinen allerherzlichsten Dank aussprechen.

<sup>1)</sup> Vgl. die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von S. FLÜGEL und K. E. ZIMENS.

## Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XIX.

### Die Monotropie des Eises bei 1 Atm. Druck (Eis VIII).

Von

Ernst Cohen und C. J. G. van der Horst.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 38.)

Auf chemisch-röntgenographischen Wege wurde nachgewiesen, daß Wasser unter bestimmten Umständen bei 1 Atm. Druck regulär zu kristallisieren vermag. Diese Modifikation ist bei 1 Atm. Druck metastabil; wir belegten dieselbe mit dem Namen Eis VIII. Ihre Dichte beträgt  $1.05 \pm 0.2$  ( $-30^{\circ}\text{C}$ ). Die dilatometrische und optische Untersuchung des Eises, welches sich aus dem in der Natur vorkommenden Wasser bzw. aus Wasser, welches mit Toluol, Dekalin bzw. Xylol vermischt wird, ergab, daß darin neben Eis I (hexagonal) geringe Mengen einer regulären Modifikation vorhanden sind, welche wahrscheinlich mit dem Eis VIII identisch ist. Unter bestimmten Umständen, welche näher zu studieren sind, tritt in der Nähe neben hexagonalem Eis reguläres auf.

### Einleitung.

1. In den Denkschriften der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Dresden<sup>1)</sup> erläuterte im Jahre 1860 H. B. GEINITZ die bereits 1818 von J. F. A. FRANKE, Hofküchenmeister a. D. in Dresden, beobachteten Schneekristalle, welche letzterer in einer Anzahl schön ausgearbeiteter Zeichnungen dargestellt hatte. GEINITZ schließt seine Abhandlung mit den Worten: „Ist aber die Darstellung dieser Schneekristalle bei WALLERIUS<sup>2)</sup> und in SCHUMACHERS Werk<sup>3)</sup> überhaupt richtig, woran wir bei der übrigen Genauigkeit der Beobachter nicht zweifeln können, so geht daraus wohl hervor, daß der Schnee in der Reihe der dimorphen Körper, d. h. derjenigen Körper zu tellen ist, die unter gewissen Bedingungen in zwei verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren können. Die Bedingungen hierzu sind uns noch völlig unbekannt, und wenn auch die Vermutung nahe liegt, daß die Temperatur einen großen Einfluß auf dieses Verhältnis ausüben mag, so kann eine bestimmte Lösung der Frage doch nur durch neue Beobachtungen erreicht werden.“

<sup>1)</sup> Festgabe zur Feier ihres fünfundzwanzigjährigen Bestehens, redigiert von E. ECHSLER, Dresden 1860. <sup>2)</sup> Wasserreich, Upsala 1751. <sup>3)</sup> Die Kristallisation des Eises, Leipzig 1844.

2. Seitdem ist die Frage, ob Eis bei 1 Atm. Druck in verschiedenen polymorphen Modifikationen aufzutreten vermag, von mehreren Forschern studiert worden. Zur Raumersparnis verweisen wir, was die älteren Beobachtungen betrifft, auf die Literaturzusammenstellung der Dissertation von Frl. C. J. G. VAN DER HORST<sup>1)</sup> (welche wir im folgenden mit D. H. bezeichnen werden) und betrachten hier allein die Ergebnisse von H. P. BARENDRECHT<sup>2)</sup>, F. F. A. WALLERANT<sup>3)</sup>, G. TAMMANN<sup>4)</sup>, P. W. BRIDGMAN<sup>5)</sup> sowie die von P. N. TSCHIRWINSKY<sup>6)</sup>.

Während BARENDRECHT sowie auch WALLERANT den Schluss gezogen, daß bei 1 Atm. Druck neben dem hexagonalen Eis auch eine reguläre Form sich zu bilden vermag, wird diese Meinung von TSCHIRWINSKY, welcher nur einen Teil der BARENDRECHTSchen Veröffentlichungen kannte, in einer sehr kurzen Mitteilung bestritten.

Gelegentlich seiner ersten Untersuchungen über die Polymorphie des Eises unter Druck glaubte TAMMANN<sup>7)</sup> auf eine Modifikation gestoßen zu sein, welche bei 1 Atm. Druck metastabil ist. Er legte derselben den Namen Eis IV bei. BRIDGMAN unterwarf die betreffenden Versuche einer eingehenden Kritik<sup>8)</sup>, welche er mit folgenden Worten abschließt: "The question is as yet unsettled, with the probability, however, that the ice (IV) does not exist. In order to leave open the possibility of the establishment of its existence, however, the numeral IV has been reserved for this according to TAMMANN, and the first of the two new varieties found in this paper has been called V."

Aus der Tatsache, daß TAMMANN in seinem Werke „Aggregatzustände“<sup>9)</sup> das  $p, t$ -Diagramm des Eises ausführlich erörtert, darf man noch die BRIDGMANSche Kritik sowie das Eis IV nicht mehr erwähnen. Wir glauben wir schließen zu dürfen, daß er seinen früheren Ausführungen über diese Modifikation keinen Wert mehr beilegt.

Bei diesem Tatbestand lag es nahe, mit den heutigen Hilfsmitteln aufs neue zu untersuchen, ob Eis bei 1 Atm. Druck in mehreren Modifikationen aufzutreten vermag, bzw. unter welchen Bedingungen das

<sup>1)</sup> C. J. G. VAN DER HORST, Utrecht 1936.    <sup>2)</sup> H. P. BARENDRECHT, Dissertation Amsterdam, 1896. Z. anorg. allg. Chem. **11** (1896) 454; Z. physik. Chem. **6** (1896) 234.    <sup>3)</sup> F. F. A. WALLERANT, Bull. Soc. franc. Minéral. **31** (1908) 2.    <sup>4)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **72** (1910) 609.    <sup>5)</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **47** (1912) 441.    <sup>6)</sup> P. N. TSCHIRWINSKY, Annuaire de Géol. et Minéral. de la Russie **14** (1912) 280.    <sup>7)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **72** (1910) 609, speziell daselbst S. 625 ff.    <sup>8)</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **47** (1912) 441, speziell daselbst S. 527 ff.    <sup>9)</sup> 1. Auflage 1922, 2. Auflage 1923, Leipzig.

nlich ist und welche Eigenschaften die eventuell gefundene neue Phase aufweist. Die nachstehenden Zeilen beschreiben die diesbezügliche Untersuchung.

3. Zwecks Vermeidung von Mißverständnissen über die Nomenklatur der verschiedenen Eismodifikationen sei hier, vorgreifend auf die nachstehenden Erörterungen, bemerkt, daß wir die hier zu beschreibende, bei 1 Atm. Druck metastabile, Modifikation mit dem nunmehr freigewordenen Namen „Eis IV“ zu belegen beabsichtigten. Da aber kurz vor Abschluß der vorliegenden Untersuchung von BRIDGMAN<sup>1)</sup> eine neue Druckmodifikation des Eises aufgefunden wurde, welcher er den Namen Eis IV gab und er seitdem noch eine weitere Druckmodifikation (Eis VII) beschrieben hat<sup>2)</sup>, wählten wir in Rücksprache mit Herrn BRIDGMAN für die reguläre Modifikation, die welcher hier weiter die Rede sein wird, den Namen Eis VIII.

## Erstes Kapitel.

### 1. Die dilatometrische Untersuchung.

4. Da, wie bereits oben erörtert wurde, BRIDGMAN die TAMMANN'schen Versuche, auf Grund derer letzterer auf die Existenz einer bei hohem Druck metastabilen Modifikation des Eises schließt, einer eingehenden Kritik unterwarf, haben wir zunächst die dilatometrische Untersuchung TAMMANN's wiederholt, um uns von dem tatsächlichen Vorliegen der von ihm beschriebenen Erscheinungen zu überzeugen. Von den vielen derartigen Versuchen, welche wir zu diesem Zwecke anstellten, beschreiben wir hier nur einen einzigen und verweisen für die übrigen auf D. H., S. 11 ff.

Wir brachten in ein 15 cm<sup>3</sup> fassendes Dilatometer, dessen Kapillare einen Durchmesser von etwa 0.8 mm hatte, 7.5 g ausgekochtes Wasser und überschichteten die Flüssigkeit mit so viel ausgekochtem Öl, daß der Stand des letzteren sich in der Kapillare stets bequem

<sup>1)</sup> P. W. BRIDGMAN, J. chem. Physics 3 (1935) 597. BRIDGMAN schreibt darüber: „The designation IV is given to the new unstable phase, thus completing the sequence I to VI. When I chose the designations V and VI for the new high pressure phases beyond II and III, which had been previously been found and named by TAMMANN, I left the designation IV blank because of uncertainty with regard to the unstable forms, the existence of which was suspected by TAMMANN. None of the suspected forms of TAMMANN have turned up, however, in the 40 years or so since he did his work, so that there seems no reason for holding this designation any longer, and it is now employed to complete the scheme of nomenclature“.

<sup>2)</sup> P. W. BRIDGMAN, J. chem. Physics 5 (1937) 964.

bei verschiedenen Temperaturen feststellen ließ. Das Dilatometer fand sich in einem mit Alkohol gefüllten Thermostaten, dessen Temperatur sich durch Einwerfen kleiner Stücke festen Kohlendioxids bequem innerhalb  $0.1^{\circ}\text{C}$  konstant erhalten ließ. Ein Wittscher Rührer hielt den Alkohol in steter Bewegung. Nachdem das Dilatometer in den Thermostaten getaucht war, kühlten wir den Alkohol langsam ab, um eine möglichst starke Unterkühlung des Wassers herbeizuführen. In den meisten Fällen gefror dasselbe bei  $-7$  bis  $-8^{\circ}\text{C}$ . Sodann kühlten wir bis  $-15^{\circ}\text{C}$  und hielten diese Temperatur während 30 Minuten konstant, so daß das vorhandene Wasser völlig gefroren war. Als der Meniscus in der Kapillare bei dieser Temperatur nicht mehr stieg, erhöhten wir dieselbe auf  $-1.3^{\circ}\text{C}$  und studierten den Gang des Meniscus bei dieser Temperatur, sodann bei  $-0.3^{\circ}\text{C}$ , nachdem die Temperatur wenigstens während 20 Minuten auf  $-1.3$  bzw.  $-0.3^{\circ}\text{C}$  geblieben war. Unsere Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Stand des Meniscus bei $-1.3^{\circ}\text{C}$	Zeit in Minuten	Stand des Meniscus bei $-0.3^{\circ}\text{C}$
0	449.0	0	499.0
10	449.5	10	505.0
20	450.5	20	511.0
30	451.0	30	516.0
40	452.0		
50	453.5		

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Volumenzunahme bei  $-0.3^{\circ}\text{C}$  erheblich schneller vor sich geht als bei  $-1.3^{\circ}\text{C}$ .

Nachdem die Temperatur des Bades auf  $-1.3^{\circ}\text{C}$  gebracht war, fanden wir für den Stand des Meniscus 492.2, so daß die Gesamtsteigung 43.2 mm betragen hatte.

Bei  $-0.05^{\circ}\text{C}$  fiel der Meniscus schnell: es trat dabei Schmelzen des Eises ein.

5. Dieselben Erscheinungen, die hier beschrieben wurden, zeigte sich bei den Temperaturen  $-7$ ,  $-5$ ,  $-3^{\circ}\text{C}$ . Bei tieferen Temperaturen gelang es uns nicht, dieselben zu beobachten. Dafür können zwei Gründe vorliegen: die Beobachtungszeit kann eine zu kurze gewesen sein, aber es ist auch möglich, daß, wie es ja bei metastabilen Gebilden so häufig der Fall sein kann, die Bildung einer solchen Form in den betreffenden Versuche ausblieb.



6. TAMMANN teilt mit, daß die beschriebene Volumenzunahme eintritt, falls man das Wasser plötzlich auf  $-15^{\circ}\text{C}$  abkühlt. Auch diesen Versuch haben wir zahllose Male wiederholt: wir beobachteten stets eine Volumenzunahme bei  $-0.3^{\circ}\text{C}$ , falls das Wasser während einiger Zeit mit dem Toluol in Berührung gewesen war. Ließen wir aber das Wasser sofort nach dem Zusatz des Toluols gefrieren, so daß eine Vermischung der Flüssigkeiten nicht stattfinden konnte, so trat eine Volumänderung nicht ein.

Auch ließen wir reines Wasser ohne Toluolzusatz im Dilatometer gefrieren und setzten Toluol erst zu, nachdem die ganze Masse völlig erstarrt war. Unter diesen Verhältnissen blieb bei  $-0.3^{\circ}\text{C}$  sowohl wie bei höherer Temperatur der Meniscus während einer Stunde innerhalb 0.5 mm konstant; bei  $-0.02^{\circ}\text{C}$  fiel derselbe schnell infolge des Schmelzens des Eises. Nachdem es völlig geschmolzen war, ließen wir das entstandene Wasser während 18 Stunden im Dilatometer mit Toluol in Berührung und wiederholten sodann den soeben beschriebenen Versuch: Wurde die Temperatur konstant auf  $-0.3^{\circ}\text{C}$  gehalten, so stieg der Meniscus schnell! Dieselbe Erscheinung trat ein, als wir im Dilatometer Eis untersuchten, welches durch Gefrieren von Wasser bei  $+15^{\circ}\text{C}$  mit Toluol geschütteltem Wasser entstanden war, während es darüber beim Gefrieren Toluol nicht befand.

7. Auch mit anderen Zusätzen haben wir mehrere derartige Versuche ausgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß Xylol, Benzol, sowie Eucalin c. p. stets eine Volumenzunahme ergaben (vgl. D. H. S. 20ff). Bei Paraffin dagegen beobachteten wir einmal eine sehr geringe Zunahme des Volumens, in drei Fällen aber trat dieselbe nicht ein. Möglicherweise spielt die äußerst geringe Löslichkeit des Paraffins dabei eine Rolle.

## 2. Einfluß der „Spannung“ des Eises.

8. In seiner Kritik der TAMMANNSchen Dilatometerversuche spricht BRIDGMAN<sup>1)</sup> die Vermutung aus, daß die beobachtete Volumenzunahme dem Vorhandensein von „Spannungen“ („strains“) im Eis zuzuschreiben seien: „On increasing temperature this strain is removed by the softening of the ice in the neighbourhood of the melting point“. Da unsere Versuche gezeigt hatten, daß die Volumenzunahme sich bereits bei einer Temperatur von  $-7^{\circ}\text{C}$  nachweisen läßt, wäre

<sup>1)</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 47 (1912) 441, speziell S. 528 und 529.

hieraus im Sinne BRIDGMANS zu schließen, daß das Erweichen des Eises bereits bei so tiefer Temperatur eintritt. Die Untersuchungen von ANDREWS<sup>1)</sup>, sowie diejenigen von MAC CONNELL und KIDD<sup>2)</sup> und die von MAC CONNELL<sup>3)</sup> über die Plastizität des Eises unter Druck geben nach dieser Richtung keinen Aufschluß. Dies veranlaßte uns zu unserer Orientierung eine Anzahl Versuche anzustellen, von denen wir hier nur einige beschreiben (vgl. D. H., S. 24 ff.). Dieselben bezweckten festzustellen, ob Eis, welches sich unter Verhältnissen gebildet hatte, welche zu einer möglichst starken „Spannung“ führen könnten, die von TAMMANN und von uns selbst beobachtete Volumenzunahme tatsächlich zeigte. Zwecks Erzeugung einer möglichst großen „Spannung“ ließen wir in auf  $-15^{\circ}\text{C}$  Wasser gekühltes Toluol tropfen. Dabei hört man beim Einfallen eines jeden Tropfens ein deutliches Knistern und auf vielen Tropfen bildeten sich nach dem Erstarren größere Erhebungen, welche wohl nur durch stärkere Kräfte entstehen konnten. Das so gebildete Eis zeigte indes niemals die oben beschriebene Volumenzunahme.

Auch bei  $-15^{\circ}\text{C}$  abgeschreckter Wasserdampf (vgl. D. H., S. 2) zeigte die Volumenzunahme nicht. Wir glauben auf Grund dieser Versuche dem genannten Einwande BRIDGMANS gegen TAMMANN'S Versuche Bedeutung nicht beilegen zu können.

### 3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Dilatometerversuche.

9. Die oben erörterten Versuche zeigen, daß, falls man unter gekühltes Wasser gefrieren läßt, in welchem Toluol bzw. Xylol, Benzol, Dekalin gelöst ist, das gebildete Eis bei konstanter Temperatur eine Volumenzunahme aufweist, welche nicht durch „Spannungen“ verursacht wird. Am einfachsten ließe sich diese Erscheinung erklären durch die Annahme, daß unter den beschriebenen Verhältnissen sich neben dem Eis I (hexagonal) eine neue, monotrope Modifikation desselben bildet. Auch liegt die Möglichkeit vor, daß sich eine bei den betreffenden Temperaturen metastabile Verbindung von Wasser mit dem zu gesetzten Stoffe bildet: diese Annahme liegt indes weniger auf der Hand.

Da die dilatometrischen Messungen eine positive Antwort nicht ergeben hatten, haben wir das Problem auf anderem Wege zu lösen versucht.

<sup>1)</sup> ANDREWS, Proc. Roy. Soc. London (A) 40 (1886) 544.    <sup>2)</sup> MAC CONNELL und KIDD, Proc. Roy. Soc. London (A) 44 (1888) 331.    <sup>3)</sup> MAC CONNELL, Proc. Roy. Soc. London 49 (1891) 323.

## Zweites Kapitel.

### Die Darstellung von regulärem Eis (Eis VIII).

#### A. Allgemeines.

10. Zunächst haben wir die von BARENDRECHT ausgeführte Untersuchung teilweise wiederholt bzw. erweitert. Derselbe erhielt reguläre Kristalle, als er ein Gemisch von etwa 70 Gew.-% Acetaldehyd und 30 Gew.-% Wasser auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abkühlte. Auch gelang es ihm, gut ausgebildete Kristalle neben dem hexagonalen Eis zu erhalten durch Abkühlen eines Gemisches von 90% Allylalkohol und 10% Wasser. Als BARENDRECHT seine Untersuchung ausführte, hatte sich die Röntgenographie noch nicht entwickelt. Wir beabsichtigten also in erster Linie nach BARENDRECHTS Verfahren dargestellten Kristalle auf röntgenographischem Wege zu untersuchen.

#### B. Die Darstellung von regulärem Eis.

11. Da Acetaldehyd sich mit großer Geschwindigkeit polymerisiert, haben wir es jedesmal frisch dargestellt durch Destillation von Acetaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure<sup>1)</sup>. Nachdem zu dem Produkt so viel Wasser gegeben war, daß das Gemisch 70% Aldehyd enthielt, kühlten wir es in einer Mischung von Alkohol und festem Kohlendioxyd auf  $-50^{\circ}\text{C}$ . Die so gebildeten Kristalle waren indes doppelbrechend (unter dem Polarisationsmikroskop). Es gelang uns nicht, in dieser Weise reguläre Kristalle zu erhalten. Da BARENDRECHT mitteilte, daß das Mischen des Wassers mit Acetaldehyd unter Kühlung ausgeführt werden soll, kühlten wir den Aldehyd auf etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  und ließen sodann das Wasser aus einer Bürette langsam zufließen. Plötzlich bildeten sich Kristalle, welche ein völlig anderes Aussehen hatten als die früher erhaltenen: Die jetzt dargestellten waren regulär. Die Masse machte einen schwammartigen Eindruck. Nach diesem Verfahren vorgehend, erhielten wir stets reguläre Kristalle. Wir entfernten den Aldehyd, indem wir das Gefäß bei vermindertem Druck bei  $-25^{\circ}\text{C}$  verdampften. Die zurückbleibende Masse machte einen ziemlich trockenen Eindruck und zerbrach in ganz aus regulären Kristallen. Wir brachten dieselbe in einen Glasballon, welcher sich in festem Kohlendioxyd befand, schmolzen die Kapillare an (1.5 mm Lumen), füllten nach dem Evakuieren den Ballon mit vorgekühltem Paraffin und ermittelten den Stand des

<sup>1)</sup> R. HOLLMANN, Z. physik. Chem. 48 (1903) 129.

Meniscus in der Kapillare bei  $-25^{\circ}\text{C}$ . Derselbe stieg bei konstanter Temperatur schnell, in 30 Minuten um 100 mm. Sodann brachten wir die Kristalle unter das Polarisationsmikroskop: es gelang uns indes nicht, sie eingehend zu studieren, infolge der hohen Viscosität des Paraffins bei der tiefen Temperatur. Wir wiederholten denselben Versuch, jetzt aber unter Verwendung von Dekalin; der Verlauf war dänämliche. Als der Meniscus zur Ruhe gekommen war, brachten wir die Kristalle in das Polarisationsmikroskop: dieselben waren doppelbrechend geworden. Aus dem schnell verlaufenden Ansteigen ergab sich, daß die Umwandlung der regulären Kristalle in die doppelbrechende Modifikation mit großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Der Anfangsschmelzpunkt der Masse im Dilatometer ergab sich zu  $-7^{\circ}\text{C}$ , wobei zu beachten ist, daß dieselbe noch eine gewisse Menge Aldehyd enthielt.

12. Um nunmehr auf verschiedenen Wegen diese regulären Kristalle darzustellen, haben wir auch die anderen von BARENDRECHT verwendeten Flüssigkeiten verwendet (Allylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Äthylalkohol), außerdem aber auch Aceton, Propylaldehyd, Methyläthylketon bzw. Pyridin. Indem wir für Einzelheiten auf D. H. S. 31 bis 33 verweisen, fassen wir die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2.

Beim Kristallisieren des Eises aus Gemischen von Wasser mit:	
Name der Flüssigkeit	Das Produkt ist
90% Allylalkohol	regulär oder doppelbrechend oder Gemisch von beiden
Propylalkohol	regulär, auch Gemisch von beiden
Äthylalkohol	doppelbrechend
10% $\text{H}_2\text{O}$ Methyläthylketon	Gemisch von regulär und doppelbrechend
5% $\text{H}_2\text{O}$ „	ausschließlich regulär
>10% $\text{H}_2\text{O}$ „	Entmischung der Flüssigkeiten
Acetaldehyd	fast immer regulär
Aceton	fast immer regulär
Propylaldehyd	fast immer regulär
Pyridin	siehe unten.

13. Zu den Versuchen mit Aceton bzw. Propylaldehyd ist folgendes zu bemerken: Die Gemische dieser Flüssigkeiten mit Wasser lieferten ziemlich regelmäßig reguläre Kristalle. Manchmal aber erhielten wir in einer Versuchsreihe ausschließlich doppelbrechende Kristalle. ließ man die Lösungen indes über Nacht ruhig stehen, so bildeten sich

us derselben Lösung am folgenden Tage meistens reguläre Kristalle. Die besten Resultate lieferte uns eine Lösung von 60 bis 70% Aceton.

4. Beim Pyridin trat folgende Erscheinung auf: Sämtliche Lösungen verschiedener Pyridinkonzentration lieferten doppelbrechende Kristalle. Als wir indes ein Jahr später ein Pyridin—Wasser-Gemisch erhielten, bildeten sich plötzlich die erwünschten regulären Kristalle.

5. Die mit Aceton dargestellten Kristalle haben wir im Dilatometer untersucht (Füllflüssigkeit Toluol bzw. Dekalin). Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  fand die Umwandlung mit großer Volumenzunahme statt. Dabei waren ziemlich viel Gasblasen (Vakuole?) sichtbar. Der Anfangsschmelzpunkt dieser regulären Kristalle liegt bei Temperaturen zwischen  $-13^{\circ}\text{C}$  bis  $-7^{\circ}\text{C}$ .

6. Obwohl nun die bisher beschriebenen Versuche in ausreichender Weise darauf hindeuten, daß sich unter bestimmten Bedingungen eine reguläre Modifikation des Eises bei 1 Atm. Druck bilden vermag, stellten wir es uns nunmehr zur Aufgabe, den nötigen Beweis dafür auf röntgenographischem Wege zu erbringen. Da die regulären Kristalle sich stets in einer Lösung bildeten, fehlte ihnen ein großer Überschuß eines organischen Lösungsmittels entgegen und es niemals gelingt, letzteres (durch Absaugen bzw. Verflüchtigen) völlig von den Kristallen zu trennen, lag zunächst die Aufgabe vor, den Gehalt der regulären Kristalle an anhaftendem bzw. eingeschlossenem Lösungsmittel zu ermitteln, um sicher zu sein, daß die später aufzunehmenden Röntgenogramme sich stets auf Eis und nicht auf etwaige Hydrate des festen Lösungsmittel bezogen. Dementstehend behandeln wir im nächsten Kapitel zunächst die Art und Weise, in welcher der Aceton-(Pyridin)-Gehalt der betreffenden Kristalle ermittelt wurde.

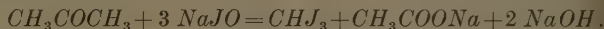
### Drittes Kapitel.

#### 1. Bestimmung des Acetongehaltes der regulären Kristalle.

7. Wir stellten die Kristalle dar aus einer Lösung, welche etwa 20 w.-% Aceton enthielt und entzogen denselben die Mutterlauge durch Absaugen. Es gelingt indes nicht, dieselben vollständig frei von Mutterlauge zu erhalten. Von diesen Kristallen wogen wir eine gewisse Menge in ein verschlossenes Wägegglas, welches eine gewogene Menge Wasser enthielt, und ermittelten sodann den Acetongehalt der Lösung mittels Jod und  $\text{NaOH}$  in der von KOLTHOFF<sup>1)</sup> beschriebenen Art

<sup>1)</sup> KOLTHOFF, Die Maßanalyse, Bd. 2, Berlin 1928, S. 430.

und Weise. Der sich dabei abspielende Vorgang verläuft nach der Gleichung:



Man gibt zu 10 cm<sup>3</sup> der Acetonlösung, welche nicht stärker als 0·03 molar sein darf, 5 cm<sup>3</sup> norm. NaOH-Lösung und 25 cm<sup>3</sup> 0·1 norm. Jodlösung. Sodann überläßt man das Gemisch während etwa 30 Minuten sich selbst. Nunmehr wird mit HCl angesäuert und der Jodüberschuß mittels einer 0·1 norm. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

18. Zur Kontrolle dieses Verfahrens stellten wir uns eine 23·1 Gew.-% Acetonlösung in Wasser dar und bestimmten sodann in der beschriebenen Weise deren Acetongehalt. Wir fanden dafür die Werte 25·0; 24·75 bzw. 24·62 Gew.-%.

So wurden für den Acetongehalt der regulären Kristalle, welche sich in einer 60prozentigen Acetonlösung gebildet hatten, die Werte 26·61; 26·32; 25·23; 29·0 Gew.-% gefunden.

Für die doppelbrechenden Kristalle, welche sich aus der 60%igen Lösung gebildet hatten und welche in derselben Weise wie die regulären behandelt waren, ermittelten wir den Acetongehalt zu 27·4 bzw. 25·2 Gew.-%, während der Acetongehalt der doppelbrechenden Kristalle, welche sich aus einer 40%igen Acetonlösung gebildet hatten, sich zu 21·2 Gew.-% ergab. Da die untersuchten Kristalle selbstverständlich nicht immer gleichviel Mutterlauge enthielten, sind die gefundenen Werte des Acetongehaltes dementsprechend nicht identisch.

19. Da der Acetongehalt der Kristalle des normalen Eises nur derjenige der regulären Kristalle einen so geringen Unterschied aufweisen, dürfen wir annehmen, daß wir in beiden Fällen mit anhängendem und eingeschlossenem Aceton zu tun haben.

Macht man die Annahme, daß sich ein Hydrat gebildet hätte, so müßte jenes wenigstens 12 Molekeln Wasser enthalten, da in dem Hydrat  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  etwa 21 % Aceton vorhanden sind.

Nimmt man an, daß die regulären Kristalle die Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  besitzen, so wäre in diesem Falle nur etwa 5 % Aceton als an den Kristallen hängendes bzw. darin eingeschlossenes Aceton vorhanden, während der Acetongehalt des hexagonalen Eises mehr als 20 % betragen würde. Dies aber ist sehr unwahrscheinlich.



20. Es ist nun aber möglich, auf röntgenographischem Wege festzustellen, welche anderen Hydrate des Acetons hier a priori auszuscheiden werden können. Es sei deshalb bereits hier betont, daß wir aus unseren später zu erörternden Röntgenogrammen das Volumen der Elementarzelle berechnet haben. Dasselbe ergab sich zu  $3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  (vgl. § 29). Nimmt man an, daß die regulären Kristalle die Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  besitzen, so müßten in der Zelle 2 Molekeln vorhanden sein, da die Dichte dieses Hydrats etwa gleich 1 ist. Wir können dann die Dichte genau berechnen: Die Masse der Molekel beträgt dann

$$6'062 \cdot 10^{-23} = 45'2 \cdot 10^{-23} \text{ Gramm } (\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 274$$

man findet für die Dichte des Hydrats:

$$\frac{2 \cdot 45'2 \cdot 10^{-23}}{907'03 \cdot 10^{-24}} = 0'997.$$

In derselben Weise lassen sich die Dichten anderer Hydrate berechnen. So findet man für  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  den Wert 1'054 und für  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  den Wert 0'895.

Da die Umwandlung der regulären Kristalle in die hexagonale Modifikation von einer Volumenzunahme begleitet ist (vgl. § 11), muß sich das Hydrat  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  sofort ausschalten, da ja dessen Dichte (0'895) eine geringere ist als die des hexagonalen Eises (0'917 bei 0° C, somit bei tieferen Temperaturen noch größer).

Da die Dichte der Kristalle (des regulären Eises) sich zu etwa 0'917 ergab (vgl. § 28), wäre nur das Hydrat  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (Dichte 1'054) möglich.

1. Zur Bestimmung des Gehaltes der Kristalle (des regulären Eises) an gebundenem Aceton ermittelten wir den Prozentsatz der in den Kristallen vorhandenen Mutterlauge. Zu diesem Zweck setzten wir in der verwendeten Acetonlösung einen Farbstoff zu, und zwar Methylrot, bzw. Fuchsin.

Nachdem sich die Kristalle in einer Lösung von 2 cm<sup>3</sup> einer 0'1%igen Farbstofflösung + 6 cm<sup>3</sup> Wasser + 12 cm<sup>3</sup> Aceton gebildet hatten, preßten wir die sich über den Kristallen befindliche Lösung in kleine Kölbchen und ermittelten den Farbstoff- sowie den Acetongehalt dieser Mutterlauge. Sodann brachten wir die Kristalle zum Schmelzen und stellten auch den Farbstoff- und Acetongehalt der Schmelze fest. Aus dem Verhältnis zwischen dem Farbstoffgehalt der Mutterlauge und demjenigen der Schmelze läßt sich dann der Prozent-

satz an Mutterlauge, welche in den Kristallen vorhanden ist, berechnen. Da auch der Acetongehalt der Mutterlauge bekannt ist, läßt sich ermitteln, wieviel Aceton in den Kristallen auf Rechnung der in dieser vorhandenen Mutterlauge zu bringen ist.

Die Differenz zwischen dem Prozentsatz an Aceton in der Schmelze und der berechneten Acetonmenge belehrt uns darüber, wieviel Aceton in den Kristallen gebunden war.

Wir haben zwei verschiedene Farbstoffe verwendet, zwecks Ausschaltung von Fehlern, welche infolge einer spezifischen Wirkung des jeweilig verwendeten Farbstoffes auftreten könnten.

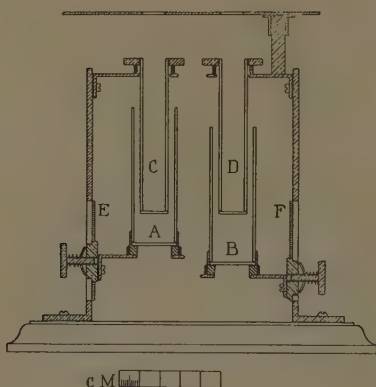


Fig. 1.

22. Zur Feststellung des Verhältnisses zwischen dem Farbstoffgehalt der Mutterlauge und dem der Schmelze verwenden wir ein ENGELMANN'Sches Colimeter, welches in Fig. 1 abgebildet ist. In die beiden Glasröhrchen A und B (Durchmesser etwa 1,5 mm) gibt man die beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten. In diese Röhrchen passen zwei andere C bzw. D, welche an ihrer unteren Seite mittels Glasplatten verschlossen sind, die mit Paraffin angekittet sind. Paraffin eignet sich dazu am besten, da andere Kitten auf die Dauer in den ziemlich starken Acetonlösungen in Lösung gehen.

Das Rohr A wird in dem Stativ befestigt, das andere (B) ist verschiebbar, so daß sich die Höhe der Schicht, durch welche man hindurchsieht, ändern läßt. Man schiebt nunmehr B derart auf und ab, bis man in beiden Röhrchen dieselbe Farbe erzielt. Die Höhe der Flüssigkeitsschicht, welche sich zwischen dem Boden von C und A bzw. demjenigen von D und B befindet, läßt sich an einer Skala ablesen, welche sich bei E bzw. F befindet.

Dieses Verfahren bot den Vorteil, daß man mit geringen Flüssigkeitsmengen auskommt. Es sei hier betont, daß man einen möglichst geringen Fehler macht, falls man dem Aceton-Wasser-Gemisch, in welchem sich die Kristalle bilden sollen, eine solche Menge Farbstoff zusetzt, daß nach dem Absetzen der Kristalle weder Verdünnung

Mutterlauge noch eine solche der Schmelze erfordert wird zur Erzielung von Flüssigkeiten, deren Farben sich im Colorimeter direkt vergleichen lassen.

23. Die Versuchsergebnisse beim Aceton findet man in Tabelle 3 zusammengestellt. Es sind jedesmal für den Prozentsatz an Mutterlauge zwei Werte aufgeführt, da die kolorimetrischen Messungen bei verschiedenen Einstellungen nicht völlig identische Werte ergeben.

Das Trennen der Kristalle von ihrer Mutterlauge ist schwierig: Abzugen war nicht zulässig, da dabei Aceton verdampfen würde. In den ersten Versuchen verwendeten wir 20 cm<sup>3</sup> Lösung und es ließ sich die überstehende Lösung ziemlich leicht in ein Kölbchen pressen. Dies soll schnell ausgeführt werden, da sich andernfalls hexagonales Eis auf den regulären Kristallen bildet. Man hält die Kristalle zusammen mittels eines Wattebausches. Später verwendeten wir 50 cm<sup>3</sup> der Lösung, weil folgende Schwierigkeit auftritt: Wenn sich Eis in der Lösung bildet, bleibt das Verhältnis zwischen dem Aceton- und dem Farbstoffgehalt der Flüssigkeit konstant. Bildet sich aber ein Hydrat, so nimmt die Acetonkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in geringerem Maße zu als die Farbstoffkonzentration. Der Fehler ist gering, falls man eine größere Flüssigkeitsmenge verwendet und nur wenige Kristalle sich bilden läßt. Wenn wir mit größeren Mengen arbeiteten, trennten wir die Kristalle von der Flüssigkeit mittels eines kleinen Pistills, in welches kleine Löcher gebohrt waren. Dieses Pistill, welches genau in das Rohr paßte, in welchem sich die Kristalle befanden, umgaben wir mit einem Lappchen aus Baumwolle. Die Flüssigkeit wird durch die Löcher nach oben gepreßt. Die Kristalle bleiben zwar feucht, aber dies gibt keine Schwierigkeiten, da der Prozentsatz an Mutterlauge ermittelt wurde. Nach dem Abpressen untersuchten wir die Kristalle stets unter dem Polarisationsmikroskop, wobei sich häufig herausstellte, daß sich dieselben umgewandelt hatten, so daß der betreffende Versuch wertlos war.

24. In der Tabelle 3 findet man in der ersten Spalte den Namen der verwendeten Flüssigkeit, in der zweiten den Prozentsatz an Mutterlauge in den Kristallen, in der dritten den Acetongehalt der Mutterlauge in Prozenten, in der vierten den Prozentsatz des Acetons, welchen wir für die Kristalle berechnet hatten, d. h. also die Summe des ungelösten und eingeschlossenen Acetons, und in der fünften den Prozentsatz des Acetons, welcher in den geschmolzenen Kristallen bestimmt wurde. Da eine so große Menge Mutterlauge in den Kristallen

Tabelle 3. Bestimmung des Acetongehaltes der regulären Kristalle

Name des verwendeten Farbstoffes	Mutter- lauge %	Aceton- gehalt d. Mutter- lauge %	Ber. ein- geschlos- senes Aceton %	Gef. Aceton- gehalt d. Schmelze %	Diffe- renz %	Menge der ver- wendeten Lösung cm <sup>3</sup>	Form de Kristall
Ponceaurot . . . .	69·9 71·3	55·3 55·3	38·6 39·4	38·5 38·5	— 0·1 — 0·9	20 20	regulär
Ponceaurot . . . .	75·0 76·9	58·1 58·1	43·6 44·7	44·7 44·7	+ 1·1 0·0	20 20	"
Fuchsin . . . . .	63·8 66·7	62·7 62·7	40·0 41·8	40·6 40·6	+ 0·6 — 1·2	20 20	"
Ponceaurot . . . .	85·1 87·0	53·4 53·4	45·5 46·5	44·4 44·4	— 1·1 — 2·1	50 50	"
Fuchsin . . . . .	46·6 43·7	68·1 68·1	31·9 29·8	29·8 29·8	— 2·1 0·0	50 50	"
Ponceaurot . . . .	90·9 87·0	29·2 29·2	26·5 25·4	24·8 24·8	— 1·7 — 0·6	50 50	dop.
Ponceaurot . . . .	93·0 95·0	36·0 36·0	33·3 34·3	34·2 34·2	+ 0·8 — 0·1	50 50	"

blieb, ist von vornherein zu erwarten, daß man viel weniger gebundenes Aceton findet, als das Hydrat enthält, aber für  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ist bei 75% Mutterlauge dennoch  $\pm 5\%$  an Aceton zu erwarten. Aus der Tabelle ergibt sich, daß dies niemals der Fall war. Die Abweichungen sind sowohl positiv wie negativ, so daß hiermit der Beweis erbracht ist, daß die untersuchten regulären Kristalle nicht aus  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  oder einem anderen Hydrat bestehen.

Die letzten zwei Bestimmungen, welche in der Tabelle aufgeführt sind, haben wir mit hexagonalem Eis ausgeführt um festzustellen, wie groß die Abweichung in diesem Falle ist. Die Tabelle zeigt, daß der Unterschied mit den vorangehenden Bestimmungen nicht vorliegt.

Es hat sich also ergeben, daß die regulären Kristalle, welche aus den Acetongemischen erhalten waren, Eiskristalle sind; dies gilt indes nicht ohne weiteres für sämtliche anderen regulären Kristalle. Zur Kontrolle haben wir das nämliche Verfahren auf die regulären Kristalle angewandt, welche sich aus Pyridin — Wasser-Gemischen gebildet hatten.

## 2. Bestimmung des Pyridingehaltes der regulären Kristalle.

25. Diese Versuche wurden in ganz derselben Art und Weise wie beim Aceton ausgeführt. Die Schwierigkeiten sind indes viel größer. Offenbar wandeln die aus Pyridingemischen erhaltenen regulären E-

alle sich viel schneller um, denn sehr häufig waren die Kristalle nach dem Abpressen der Flüssigkeit doppelbrechend geworden. Deshalb wuschen wir dieselben nur sehr oberflächlich ab; infolgedessen war der Gehalt an Mutterlauge zu groß. Wir versuchten auch, die Flüssigkeit bei  $30^{\circ}\text{C}$  abzusaugen. Dies nahm indes zu viel Zeit in Anspruch, so daß die Umwandlung eintrat, während auch jetzt zu viel Mutterlauge in den Kristallen zurückblieb. Diesen Umständen ist es zuzuschreiben, daß beim Pyridin eine geringere Anzahl von Versuchen gelang als bei Aceton. Die Versuchsergebnisse findet man in der Tabelle 4.

Tabelle 4. Bestimmung des Pyridingehaltes der regulären Kristalle.

Name der verwendeten Arbstoffes	Mutter- lauge	Pyridin- gehalt d. Mutter- lauge	Ber. ein- geschlos- senes Pyridin	Gef. Pyridin- gehalt	Diffe- renz	Menge der ver- wendeten Lösung cm <sup>3</sup>	Form der Kristalle
	%	%	%	%	%		
Pyridin . . . . .	83·3	58·2	48·5	48·2	— 0·3	50	regulär
Pyridin . . . . .	78·0	61·0	47·5	45·3	— 2·2	50	„
Pyridin . . . . .	73·3	66·3	48·6	48·7	+ 0·1	50	„
Pyridin . . . . .	71·7	66·3	47·5	48·7	+ 1·2	50	„
Pyridin . . . . .	83·7	68·0	56·9	57·3	+ 0·4	50	„
Pyridin . . . . .	80·0	60·7	48·5	48·7	+ 0·2	50	„

26. Den Pyridingehalt ermittelten wir durch Titrieren der betreffenden Lösungen mit *HCl*. Dabei verwendeten wir als Indikator ein Gemisch von einem Teil einer 0·1 %igen Lösung von Dimethylanilin in Alkohol und einem Teil einer 0·1 %igen Lösung von Methylendibrom in derselben Flüssigkeit. Der Farbumschlag ist von grün nach gelb-weiß. Die Genauigkeit dieses Verfahrens reichte für unsere Zwecke völlig aus, wie folgende Versuche zeigen. Eine 24·71 % Pyridin enthaltende Lösung lieferte uns die Werte: 24·76; 24·69; 24·64; 24·65; 24·64 bzw. 24·57 %.

Die Tabelle 4 zeigt, daß auch die regulären Kristalle, welche sich aus Pyridin-Wasser-Gemischen bilden, Eiskristalle sind.

### Viertes Kapitel.

#### Die röntgenographische Untersuchung der regulären Kristalle.

##### A. Allgemeines.

27. Diese Untersuchung, welche demnächst N. H. KOLKMEYER und Th. C. J. G. VAN DER HORST eingehend zu beschreiben beabsichtigen, wurde bei  $35^{\circ}\text{C}$  ausgeführt (D. H. S. 33ff). Dieselbe bezog

sich auf Kristalle, welche sich aus Wasser—Aceton-, bzw. aus Propionaldehyd—Wasser-Gemischen gebildet hatten. Als wir versuchten, Röntgenogramme der regulären Kristalle, welche sich aus den übrigen in Tabelle 2 genannten Gemischen gebildet hatten, zu erzeugen, stellten sich heraus, daß die regulären Kristalle sich in hexagonale umgewandelt hatten:



Fig. 2.



Fig. 3.

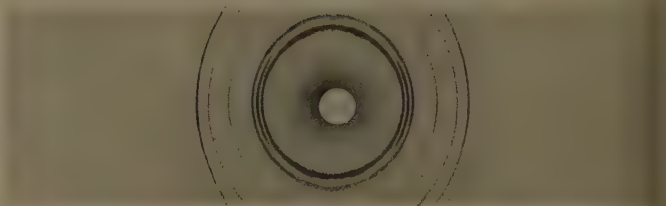


Fig. 4.

delt hatten: bei der Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop fanden wir dementsprechend, daß dieselben doppelbrechend geworden waren. Während die regulären Kristalle sich als solche während mehrerer Stunden bei  $-35^{\circ}\text{C}$  als haltbar ergaben, beschleunigte die Wirkung der Röntgenstrahlen die Umwandlung in hexagonales Eis ganz erheblich.



Röntgenogramme der aus Wasser—Aceton (Fig. 3) bzw. aus Wasser—Propylaldehyd (Fig. 2) erzeugten Kristalle waren identisch und zeigten einen ausgesprochenen Unterschied gegen die (Fig. 4) der (hexagonalen) Kristalle des gewöhnlichen Eises.

Die Kantenlänge der Elementarzelle des regulären Eises ergab sich zu  $a = 9.68 \text{ \AA}$ . Um nun weiter die Molekelzahl pro Zelle berechnen zu können, war zunächst ein vorläufiger Wert für die Dichte des regulären Eises zu ermitteln.

#### B. Vorläufige Bestimmung der Dichte des regulären Eises.

28. Da das genaue und elegante ANDREAESCHE Verfahren<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Dichte sich in diesem Falle nicht anwenden ließ (s. D. H., S. 44ff.), verwendeten wir zur vorläufigen Feststellung des Wertes das Schwebeverfahren. Die in unserem Falle brauchbaren Flüssigkeiten mußten bei  $-30^\circ \text{C}$  flüssig bleiben und durften bei dieser Temperatur auch nicht viscos werden.

Ferner war die Forderung zu stellen, daß sie die Umwandlung des regulären Eises in die hexagonale Form nicht beschleunigten und es nicht auflösten. Nach längerem Suchen fanden wir, daß ein Gemisch von hochsiedendem Steinöl (Sdp. 212 bis  $255^\circ \text{C}$ ,  $d_4^{30} = 0.8024$ ) und tetrachlorkohlenstoff diesen Anforderungen genügt. Wir stellten die untersuchenden Eiskristalle dar aus einem Aceton—Wassergemisch (bis zu 70 Gew.-% Aceton). Es ergab sich, daß dieselben bei  $30^\circ \text{C}$  in einem Gemisch von 31.9 g des genannten Steinöls und 17 g  $\text{CCl}_4$  schwebend blieben. Im Doppelversuch ermittelten wir bei dieser Temperatur die Dichte des Flüssigkeitsgemisches zu 1.056 g/cm<sup>3</sup>. Unter Zugrundelegung dieses Wertes berechneten wir zuletzt die Anzahl Molekeln pro Zelle.

#### C. Berechnung der Dichte des regulären Eises.

29. Da die Kantenlänge der Elementarzelle sich zu  $9.68 \text{ \AA}$  ergab, hatte, finden wir für das Volumen derselben  $907.03 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Die Masse einer Molekel beträgt  $\frac{18}{6.062} \cdot 10^{-23} = 2.969 \cdot 10^{-23}$ .

Mittels des oben genannten Wertes für die Dichte (1.056) findet man, daß die Elementarzelle  $\frac{1.056 \cdot 907.03 \cdot 10^{-24}}{2.969 \cdot 10^{-23}} = 32$  Molekeln enthält. Für die genaue Dichte des regulären Eises bei  $-30^\circ \text{C}$  ergibt

ANDREAES, Z. physik. Chem. 82 (1913) 109.

sich nunmehr der Wert  $\frac{32 \cdot 2969}{90 \cdot 703} = 1.047$ , während diejenige des gewöhnlichen (hexagonalen) Eises bei jener Temperatur etwa 0.9 beträgt, somit um etwa 12% geringer ist<sup>1)</sup>.

## Fünftes Kapitel.

### Die beobachtete Volumänderung.

30. Auf Grund der dilatometrischen bzw. röntgenographischen Untersuchung von Eis, welches sich aus Wasser unter Toluol gebildet hatte, läßt sich nicht feststellen, ob die Substanz, welche neben dem Eis I erzeugt war, eine andere Eismodifikation oder ein Toluolat ist.

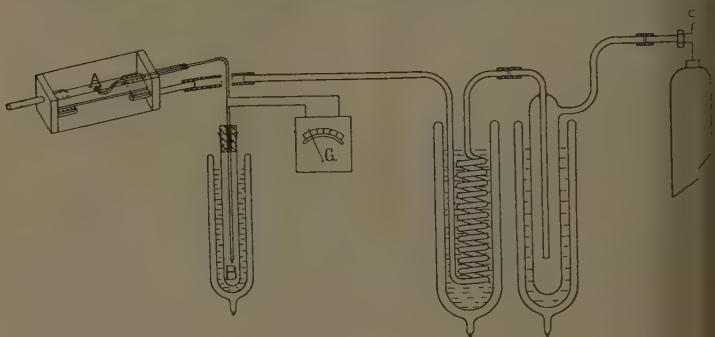


Fig. 5.

Um hierüber Aufschluß zu erhalten, haben wir das in Berührung mit Toluol gebildete Eis unter dem Polarisationsmikroskop studiert, um festzustellen, ob bei höherer Temperatur, z. B. bei  $-2^{\circ}\text{C}$ , eine Modifikationsänderung eintritt. Wir brachten zu diesem Zweck einige Tropfen Wasser (welcher mit Toluol geschüttelt war) auf einer Glasplatte in einem abgeschlossenen kalten Raum (Fig. 5) zum Gefrieren. Die zu diesen Versuchen verwendeten tiefen Temperaturen erzeugten wir mittels eines kalten Stickstoffstromes. Die Temperatur des Eises bestimmten wir mittels eines Thermoelementes, dessen eine Lötstelle (A) sich in dem zu untersuchenden Objekt, deren andere aber sich in schmelzendem Eis befand. Das gläserne Kühlkästchen brachten wir auf den Objektisch des Mikroskops, so daß sich das Eis während längerer Zeit und bei verschiedenen Temperaturen

<sup>1)</sup> Vgl. Intern. Critical Tables 3 (1928) 43.

blieben ließ. Falls sich auf der Außenseite des Kästchens Wasserdampf aus der Umgebung niederschlug, entfernten wir denselben mittels Alkohol.

31. Das mit Toluol vermischte Wasser gefror bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . Sobald wir beobachteten wir das gebildete Eis bei etwa  $-2^{\circ}\text{C}$  während 30 Minuten. Wir wagten es nicht, während so langer Zeit bei einer solchen Temperatur zu arbeiten, da wir fürchteten, daß, falls die Temperatur örtlich höher werden sollte, ein geringer Teil des Eises schmelzen könnte, was zu einer nicht erwünschten Farbänderung im Gesichtsfeld führen würde.

In dieser Weise verfahrend, beobachteten wir tatsächlich, daß das einzige Mal bei  $-2^{\circ}\text{C}$  ein kleiner Teil unseres Präparates seine Farbe änderte, während der größere Teil unverändert blieb. Öfters blieb das Bild völlig unverändert.

32. Unsere Versuche hatten erst Erfolg, als wir eine dünne Wasserschicht zum Gefrieren brachten. Wir beobachteten mehrmals, daß sich in diesem Falle ein regulärer Kristall zwischen dem hexagonalen bildete. Drehte man denselben um seine Vertikalachse, so blieb die rote Farbe ungeändert. (Wir arbeiteten mit gekreuzten Nikols auf einer Gipsplatte Rot, erster Ordnung.)

Da aber diese Erscheinung gleichfalls eintreten würde, falls ein hexagonaler Kristall zufälligerweise senkrecht zu seiner optischen Achse stehen würde und diese gleichfalls vertikal stände, so haben wir das Präparat auf die Kante gestellt. Da nunmehr die Farbe stets unverändert blieb, dürfen wir schließen, daß der betreffende Kristall tatsächlich regulär war.

33. Die nämliche Erscheinung wurde an Eis beobachtet, welches sich aus einem Wasser-Dekalin-Gemisch gebildet hatte. Bei Verflüchtigung von reinem Wasser haben wir einmal eine Farbänderung beobachtet, niemals aber einen regulären Teil. Da wir nun bei Eis, welches sich aus reinem Wasser gebildet hatte, im Dilatometer niemals eine Ausdehnung bei konstanter Temperatur beobachtet haben, können wohl bei Eis, welches aus Toluol- bzw. Dekalin-Wasser-Gemischen entstanden war, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Farbänderung durch die Gegenwart regulärer Eiskristalle neben dem hervorgerufen wird. Diese reguläre Substanz läßt sich selbstverständlich niemals aus der betreffenden Eismasse isolieren, so daß es nicht möglich ist darzutun, daß die genannten regulären Eiskristalle chemisch sind mit dem regulären Eis, welches wir aus Wasser-Aceton-

Gemischen dargestellt haben. Vergleicht man indes die Verhältnisse unter denen das reguläre Eis und das Eis aus Wasser unter Toluol sich bildet, so stimmen dieselben darin überein, daß in beiden Fällen das Eis sich gebildet hat aus Wasser, welches mit einer organischen Substanz vermischt ist. Bei der Darstellung der regulären Kristalle hat sich ergeben, daß, je nachdem die betreffende Lösung weniger organische Substanz enthielt, die Chance für die Bildung des hexagonalen Eises eine geringere wurde. Toluol und Dekalin lösen nur sehr wenig Wasser, und infolgedessen war vorherzusehen, daß in Eis, welches sich aus Toluol — bzw. Dekalin — Wasser-Gemischen gebildet hatte, nur geringe Mengen des regulären Eises vorhanden sein konnten.

Machen wir die Annahme, daß sich im Dilatometer tatsächlich eine gewisse Menge des regulären Eises gebildet hat (Dichte 1.0, vgl. § 29) neben Eis I, so ergibt sich aus der beobachteten Ausdehnung, daß zu Anfang etwa 2.5% an regulärem Eis vorhanden waren.

Dieser geringe Prozentsatz erklärt die Tatsache, daß in unseren entsprechenden Röntgenogrammen das Vorhandensein des regulären Eises nicht zutage trat<sup>1)</sup>.

34. Die Annahme TAMMANNs, daß er ausschließlich eine von Eis verschiedene Eismodifikation erzeugt habe aus Wasser unter Toluol, ist somit nicht richtig. Obwohl wir den Nachweis nicht exakt liefern imstande sind, ist es wohl am wahrscheinlichsten, daß in jenem Falle neben Eis I sich eine geringe Menge einer regulären Modifikation gebildet hat. Letztere war vermutlich das von uns dargestellte reguläre Eis, welches sich aus Aceton — Wasser-Gemischen bildet und das wir den Namen Eis VIII beigelegt haben.

## Sechstes Kapitel.

### Das Vorkommen des regulären Eises in der Natur.

35. Wir haben mehrere Arten Wasser, wie dieselben in der Natur vorkommen, z. B. Regenwasser, Flußwasser, Kanalwasser usw. in einem Dilatometer zum Gefrieren gebracht. Wir untersuchten sodann in der oben (§ 4) beschriebenen Weise, ob das gebildete Eis, ebenso wie das aus Wasser unter Toluol gebildete, bei konstanter Temperatur ( $-0.3$  bzw.  $0.5^{\circ}\text{C}$ ) eine Ausdehnung aufwies.

Eis, welches sich aus Regenwasser gebildet hatte, zeigte eine sehr geringe Ausdehnung, etwa  $0.001\text{ cm}^3/\text{g}$ .

<sup>1)</sup> N. H. KOLKMEYER, Proc. Acad. Amsterdam **36** (1927) 1084.

Kanalwasser (Utrecht), welches selbstverständlich nicht rein war, zeigte stets eine Ausdehnung, welche maximal  $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$  betrug. Flußwasser (aus dem holländischen Fluß die Waal) wies eine Ausdehnung von  $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf.

Diese Präparate haben wir sodann auch unter dem Polarisationsmikroskop studiert. Ein einziges Mal ließ sich tatsächlich das Vorhandensein einer geringen Menge des regulären Eises feststellen. In diesen Versuchen wurde das Wasser ziemlich stark unterkühlt. Unter günstigen Verhältnissen kann sich in der Natur gleichfalls reguläres Eis bilden, so daß seiner möglichen Gegenwart Rechnung zu tragen ist falls es sich z. B. um Gletscherstudien handelt.

36. Mehrere Autoren beobachteten in der Natur Eiskristalle, welche zweifelsohne nicht dem hexagonalen System angehörten. (Vgl. z. B. BENTLEY und HALLBERG<sup>1)</sup>.) Die betreffenden Photogramme wurden von DOBROWOLSKI<sup>2)</sup> reproduziert, welcher auch andere Autoren nennt, die die nämlichen Kristallformen beobachtet haben. Die beschriebenen Kuben nicht unter dem Polarisationsmikroskop studiert wurden, ließ sich nicht feststellen, ob dieselben tatsächlich regulär waren. Da nunmehr der Nachweis geführt wurde, daß unter bestimmten Verhältnissen reguläres Eis existenzfähig ist, dürfte es sehr wahrscheinlich sein, daß es sich bei diesen in der Natur gefundenen Kuben um reguläres Eis handelte.

37. Wir studierten auch ein einziges Mal während des verfloßenen Winters Schneekristalle unter dem Polarisationsmikroskop. Mehrere beobachteten wir dabei tatsächlich einen sehr kleinen regulären Kristall.

Daß BRUNNER<sup>3)</sup> und NICHOLS<sup>4)</sup> die Dichte des natürlichen Eises nach dessen Bildung größer fanden als die des künstlichen, wird nunmehr verständlich, ebenso die Tatsache, daß nach NICHOLS die Dichte des Natureises, welches während eines Jahres im Laboratorium aufgehoben wurde, übereinstimmt mit der des im Laboratorium aus dem Wasser dargestellten<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> BENTLEY und HALLBERG, Monthly Weather Rev. 107.    <sup>2)</sup> DOBROWOLSKI, Ber. Chem. Mineral. Geol. (6) 7 (1906) 1.    <sup>3)</sup> BRUNNER, Pogg. Ann. 140 (1845) 113.    <sup>4)</sup> NICHOLS, Physic. Rev. 8 (1899) 21.    <sup>5)</sup> Vgl. auch W. A. ROTH, Z. physik. Chem. 90 (1908) 441.

## Glimmlichtelektrolyse. VIII<sup>1)</sup>.

### Die Messung des Kathoden- und Anodenfalles in einigen Elektrolytlösungen.

Von

Alfons Klemenc und Heinz Milleret.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 5. 38.)

Mit Hilfe angegebener Vorrichtungen wird über Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Chlorsäure der Kathoden- und Anodenfall, die Fallraumdicke und die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Elektrolytlösung bestimmt.

In vorangegangenen Mitteilungen ist das Interesse lediglich den chemischen Reaktionen zugewandt gewesen, welche sich bei der Glimmlichtelektrolyse (G.E.) an den Phasengrenzen (Elektroden) abspielen. Es ist aber notwendig, ebenso wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse (Wandelektrolyse), auch das physikalische Bild der Vorgänge zu erfassen und dieses in Zusammenhang mit den chemischen Vorgängen zu bringen. Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß hier die physikalischen Vorgänge sich vielseitiger und komplexer darbieten, als dies bei der Wandelektrolyse der Fall ist. Die vorliegende Arbeit befaßt sich vorerst mit der Messung des Anoden- und Kathodenfalles über wässrigen Elektrolytlösungen, Größen, welche zur Berechnung des Energieaufwandes notwendig sind, die aber auch in einem direkten Zusammenhang mit den im Elektrolyten ablaufenden Vorgängen stehen können.

Messungen über den Kathoden- und Anodenfall einer Glimmlichtentladung mit einer Flüssigkeitselektrode haben zuerst F. HABER und A. KLEMENC<sup>2)</sup> ausgeführt. Es sind an verschiedenen Elektrolytlösungen später vom letztgenannten weitere Messungen gemacht worden. Eine Veröffentlichung derselben ist unterblieben. In jüngster Zeit hat W. BRAUNBEK<sup>3)</sup> den Kathodenfall gemessen. Sonst sind keine Arbeiten in dieser Richtung bekannt geworden.

<sup>1)</sup> I. Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II. Z. physik. Chem. **130** (1927) 37  
III. Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 74  
IV. Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. V. Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 35  
VI. Z. physik. Chem. (A) **179** (1938) 1. VII. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 9  
<sup>2)</sup> F. HABER und A. KLEMENC, loc. cit. <sup>3)</sup> W. BRAUNBEK, Z. Physik **91** (1934) 18



Wie in den nächstfolgenden Ausführungen gezeigt wird, haben wir neuerlich den Anoden- und Kathodenfall über 2 norm.  $H_2SO_4$  und Säurelösungen nach der Sondenmethode bestimmt. Diese ist bei den relativ hohen Stromstärken, die wir bei der G.E. verwenden, ziemlich genau. W. BRAUNBEK bediente sich bei seinen Arbeiten ebenfalls dieser Methode der Messung der minimalen Brennspannung. Ob diese Resultate mit denen unserer Sondenmessungen übereinstimmen, ist noch zu prüfen. Geprüft worden.

### I. Experimentelles.

1. Das Gefäß. Die Form und die Ausmaße des verwendeten Gefäßes zeigt Fig. 1.

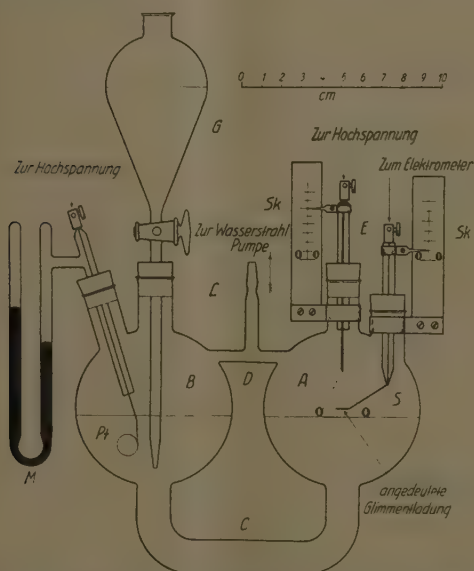


Fig. 1. Vorrichtung zur Messung des Kathoden- und Anodenfalles bei einer G.E.

Es sind zwei gleich große, kugelförmige Gefäße A, B miteinander verbunden durch das weite Rohr C und das Druckausgleichsrohr D verbunden und tragen je zwei Ansätze. Die Kugelfäße sind entsprechend angeordnet, um die Einflußnahme der Glaswand auf die Entladung möglichst zu vermindern. In A, in dem die Glimmentladung vor sich geht, werden die Messungen ausgeführt. B besitzt, wie aus Fig. 1 zu ersehen

ist, ein Reservegefäß *G*, welches mit der Elektrolytlösung gefüllt ist und zur Einstellung und Aufrechterhaltung einer konstanten Niveauhöhe in *A* und *B* dient. Durch den Seitentubus wird in *B* die tauchende Platinelektrode *Pt* und das Manometer *M* eingeführt. Der am Druckausgleichsrohr *D* befindliche Ansatz führt zur Wasserstoffpumpe. Das Gefäß wurde vor jeder Messung auf das sorgfältigste mit Chromschwefelsäure gereinigt und vor der Einfüllung der Elektrolytlösung mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgespült. Durch die beiden Ansätze des Gefäßes *A* sind die Elektrode *E* und die Sonde *S* eingeführt. Die Elektrode *E* besteht aus einem 1·3 mm dicken Nickeldraht, der in ein Quarzrohr mit Picein eingekittet ist und mit einer Klemme und einem auf der Quarzröhre befestigten Zeiger versehen ist. Analog besteht die Sonde aus einem 0·3 mm dicken Platindraht, der hat die aus der Fig. 1 zu ersehende Form. Die beiden Zeiger spielen auf einer Millimeterskala *Sk*, die eine hinreichend scharfe Einstellung ( $\pm 0\cdot5$  mm) der Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche bzw. der gegenseitigen Entfernung von *E* und *S* ermöglicht. Diese Anordnung gestattet, die axiale Potentialverteilung der Glimmentladung zu messen.

2. Messung. Als Meßinstrument diente ein WULF-Einbändelektrometer, dessen Eichung unter Verwendung eines Präzisionsvoltmeters von Hartmann & Braun erfolgte. Der Maximalausschlag von 100 Teilstrichen entsprach 250 Volt Spannung. Der Ablesegenauigkeit  $\pm 0\cdot5$  Teilstriche entspricht also im Gebiet bis 60 Volt ein mittlerer Meßfehler von  $\pm 5$  Volt und im Gebiet von 200 bis 250 Volt ein solcher von  $\pm 0\cdot5$  Volt. Um höhere Potentiale messen zu können, wurde dem Elektrometer eine bekannte Hochspannung vorgeschaltet, die ein Netzschlußgerät von Siemens & Halske lieferte. Die Elektrode im Vakuumraum und das mit ihr verbundene Elektrometer waren geerdet.

Als Stromquelle verwendeten wir das in IV. genannte Gleichstromhochspannungsaggregat; das Oszillogramm des Arbeitsstromes zeigt Fig. 2.

Die starke Wärmeentwicklung während des Stromdurchganges und die damit verbundene Verzerrung des Glimmfleckes erforderte

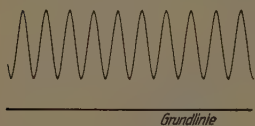
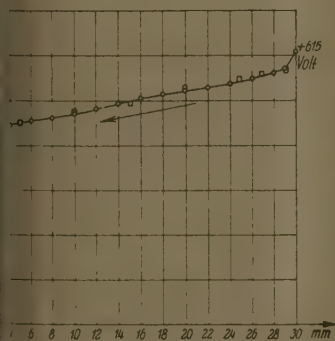


Fig. 2. Oszillogramm des verwendeten Arbeitsstromes, Stärke 60 mA <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Originalaufnahme, verkleinert.

gute Kühlung. Das Elektrolysengefäß tauchte zu diesem Zwecke in einen mit zerkleinerten Eisstücken beschickten Glastrog. Dadurch wurde eine annähernd konstante Temperatur des Elektrolyten während der Messung von etwa  $5^{\circ}\text{C}$  gewährleistet. Der entsprechende Druck im Gefäß war 9 bis 12 mm  $\text{Hg}$ , die Entfernung der Elektrode von der Elektrolytlösung betrug 30 mm. Die Klemmspannung, die Stromstärke und der Elektrolytzusammensetzung unabhängig war 615 Volt.



3. Messung des Kathodenfalls; Klemmspannung 615 Volt, Stromstärke 60 mA, Elektrolyt norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Druck 12 mm  $\text{Hg}$ .

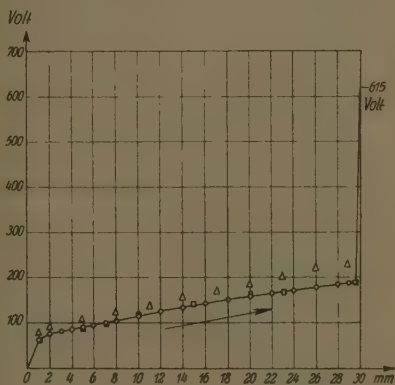


Fig. 4. Messung des Anodenfalls; Klemmspannung 615 Volt, Stromstärke 60 mA, bei den mit  $\triangle$  bezeichneten Punkten: Stromstärke 20 mA, Elektrolyt 2 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Druck 12 mm  $\text{Hg}$ .

Der Sondenstromkreis zum Elektrometer wurde durch einen Schalter je 5 Sekunden lang geschlossen und jeder Punkt der Potentialmessung zehnmal gemessen und schließlich der Mittelwert bestimmt. Nach jeder vollzogener Messung gelangte nach Aufhebung des Vakuums die Sonde in die nächste Stellung, wo in gleicher Weise die neue Messung ausgeführt wurde.

In Fig. 3 ist das Resultat einer solchen Messung des Kathodenfalls angegeben. Der Pfeil gibt die Richtung an, in welcher die Sonde gegen die Flüssigkeitsoberfläche bewegt worden ist. Die mit  $\triangle$  bezeichneten Punkte sind Kontrollmessungen einer zweiten, von der ersten unabhängigen Meßreihe. In den scharfen Knick der Kurve bei einer Entfernung von 1 mm über der Elektrolytlösung tritt,

muß man den Beginn des Kathodenfalles verlegen; er beträgt dieser Messung 435 Volt.

In Fig. 4 ist in gleicher Weise angegeben, wie der Anodenfall ermittelt worden ist. □ Kontrollmessung; man findet 65 Volt.

Man bemerkt, daß sich die Kurven in Fig. 3 und 4 entsprechen. Sie können nach einer Drehung der einen um  $180^\circ$  nahezu zur Deckung gebracht werden<sup>1)</sup>.

Auf diese Weise wurden nun der Kathoden- und Anodenfall über den angegebenen Elektrolytlösungen bestimmt und die Zahlen durch wiederholte Kontrollen festgelegt. Die Meßgenauigkeit der angegebenen Werte siehe oben S. 254.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bisher gefundenen Werte.

Elektrolyt	Kathodenfall $V_k$	Anodenfall $V_a$	Stromstärke mA	$\frac{V_k}{V_a}$	$\frac{V_k}{V_a}$ (%)
2 norm. $H_2SO_4$ . . . . .	370	62	20	5.9	~
8 norm. $H_2SO_4$ . . . . .	434	63	60	6.9	9
11.6 norm. $H_2SO_4$ . . . . .	426	—	3 bis 30	—	—
2 norm. $H_2SO_4$ . . . . .	437	62	60	7.6	5
2 norm. $H_2SO_4 + 10^{-3}$ Mol $HCl/l$ . .	448	—	60	—	—
2 norm. $H_2SO_4 + 10^{-2}$ Mol $HCl/l$ . .	448	—	60	—	—
2 norm. $H_2SO_4 + 2 \cdot 10^{-2}$ Mol $HCl/l$ .	448	40	60	12.2	13 bis
2 norm. $H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-1}$ Mol $HCl/l$ .	440	—	60	—	—
2 norm. $HClO_3$ . . . . .	365	70	60	5.2	4

Demnach ändert sich der Kathoden- und der Anodenfall sehr wenig mit der Konzentration der Schwefelsäure. Eine direkte Abhängigkeit desselben von der Ionenkonzentration in der Lösung der Säure kann daher nicht vorliegen. Der Kathodenfall vermindert sich mit abnehmender Stromstärke. Ein besonderes Interesse beanspruchen die beiden letzten Elektrolytlösungen. In der 2 norm.  $H_2SO_4$  bewirkt schon ein Gehalt von 0.02 Mol/Liter ein Steigen des Kathodenfalles um etwa 10 Volt, während der Anodenfall um etwa 20 Volt sich vermindert. Diese auffallende Änderung des Spannungsabfalles an den Phasengrenzen der G.E. ist, wie schon in VII. angedeutet wurde

<sup>1)</sup> Das bedeutet: Der Anoden- und Kathodenfall bleiben annähernd gleich groß, wenn die Glimmentladung über einem Metall oder einer Elektrolytlösung steht. Für den Kathodenfall findet W. BRAUNBEK (loc. cit.) prinzipiell das gleiche. <sup>2)</sup> Messung von W. BRAUNBEK (loc. cit.).

einer erheblichen Änderung des Elektrodenvorganges ver-  
 ft. Die Oxydation der reinen Schwefelsäure bei der G.E. wird  
 zusätzliche geringe Chlorwasserstoffkonzentration stark zurück-  
 ngt. Mithin hat man festzustellen, daß Anoden- und Kathoden-  
 on den chemischen Reaktionen in der Elektrolytlösung  
 ngen, oder, vorsichtiger ausgedrückt, von dieser Seite ihrem  
 uten Werte nach geändert werden können.

Die Chlorsäure ist durch die besonders starke Reduktion, die  
 der Lösung erfährt, gekennzeichnet; auch hier ist der Kathoden-  
 iedrig, so daß es den Anschein hat, als ob ein niedriger Ka-  
 enfall einem hohen Reaktionsausmaß in der Lösung ent-  
 r it.

Das Steigen des Kathodenfalles bzw. Absinken des Anoden-  
 all kann rein physikalisch betrachtet jedenfalls dadurch zustande  
 en, daß eine Konzentrationserhöhung positiver Ionen bzw. Ver-  
 örderung derselben im Gasraume sich ausbildet. Dieses Verhalten  
 asammenhang zu bringen mit dem Chlorwasserstoffgehalt der  
 m.  $H_2SO_4$  wäre jedenfalls sehr aufschlußreich. Eine genauere Aus-  
 kann einstweilen nicht gemacht werden, da wir bisher nur fest-  
 a können, daß die Änderung des Potentials etwa 10 bis 15 Volt  
 gt und demnach der Ionisierungsenergie der Molekeln Wasser  
 e Chlorwasserstoff ungefähr entspricht. Es ist möglich, daß es  
 lich sekundäre Effekte sind, die sich in dieser Weise bemerkbar  
 a en. Chlorwasserstoff hemmt den Ablauf der Oxydation der  
 m.  $H_2SO_4$ , in einem solchen Fall (siehe S. 12 von VI.) steigt der  
 f rung nach die apolare Knallgasbildung. Damit erhöht sich der  
 c in dem Glimmfleck, der zu einer Änderung des Kathodenfalles  
 erlassung sein kann.

Es ist bereits (V., VI.) erwähnt worden, daß das Verhältnis  
 r Verte des Ausmaßes der Oxydation im Kathodenfall zu denen  
 odenfall  $[(\% S_K)/(\% S_A)]$  ungefähr dem Verhältnis des Katho-  
 n falles zum Anodenfall  $(V_K/V_A)$  entspricht. Da richtige Werte nun  
 etzt vorliegen, kann man etwas sicherer genanntes Verhältnis  
 amen. Es ist in den entsprechenden Zahlen der Tabelle 1 zu finden.  
 sieht jedenfalls, daß sich die beiden Ausdrücke monoton ändern.  
 n scharfe Übereinstimmung ist, neben anderen Gründen, auch des-  
 all nicht zu erwarten, weil die Leistung des Stromes in der Glimm-  
 t lung nicht nur zur chemischen Umsetzung verbraucht wird, son-  
 n auch zum Teil als Strahlung und Wärme zur Wirkung kommt.

## II. Die räumliche Potentialverteilung der Glimmentladung über 2 norm. $H_2SO_4$ .

Um die Potentialverteilung im Glimmbogen (oder Glimmraum) und im angrenzenden Gasraum zu bestimmen, bedurfte es einer schwenkbaren Sondenanordnung. Den Aufbau zeigt Fig. 5. Das Kugelgefäß *A* befindet sich, im drehbaren Schliff *Sl* eingeführt, in

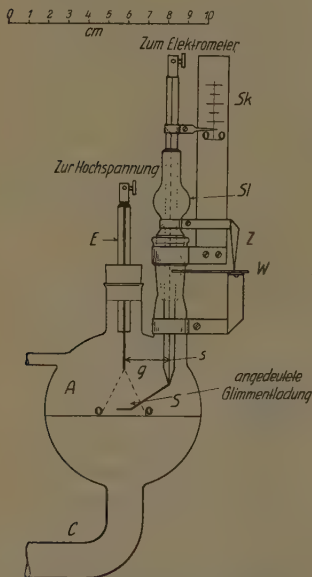


Fig. 5. Anordnung zur Messung der räumlichen Potentialverteilung bei der G.E.

Sonde *S*, die mittels der Ausbuchtung der Glasröhre geschwenkt werden konnte. Die Einstellung der Entfernung von der Elektrolytoberfläche und der feststehenden Anode wird in gleicher Weise durch Zeiger und Skala ermöglicht. Der jeweils eingestellte Winkel den die Sonde *S* von oben gesehen in der Symmetrale des Gefäßes einnimmt, kann von außen mit Hilfe des Zeigers *Z* auf einer Winkelskala *W* gemessen werden.

Wie aus der experimentellen Anordnung zu ersehen ist, wird auf diese Weise die Verteilung des Potentials im Mantel eines Zylinders ermittelt, dessen Achse mit der Sondenachse zusammenfällt und dessen Halbmesser gleich der Entfernung *g*: Sondenachse—Gaselktrode ist.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß die Sonde in bestimmten Entfernungen *a* (in Millimeter) von der Elektrolytlösung geschwenkt wurde.

Von dem Ausschlagswinkel  $30^\circ$  bzw.  $25^\circ$  ausgehend, der einem Komplementärwinkel auf der Skala *W* von  $60^\circ$  bzw.  $65^\circ$  entspricht, wurde im Abstand von  $5^\circ$  zu  $5^\circ$  je eine Messung der Spannung Sonde gegen Anode gemacht. Die Zeichnung Fig. 6 enthält das Diagramm der Spannungsverteilung in Abhängigkeit von dem Ausschlagswinkel in verschiedener Entfernung *a* der Sonde von der Elektrolytlösung.

Man bemerkt, daß sich schon in einer Höhe der Sonde von etwa 20 mm über der Elektrolytlösung der Einfluß der Wand auf den Potentialverlauf stark geltend macht.



Aus den Größen des Spannungswinkeldiagramms kann man eine einfache Konstruktion die Linien gleichen Potentials (Spannung der Sonde gegen die Anode) ableiten (Äquipotentiallinien).

Kurvenschar zeigt sich eine Anschmiegung ihrer Form an die Form des sichtbaren Glimmfleckes. Durch die Punkte in den untersten Kurven ist die Glimmfleckgröße deutlich gekennzeichnet, während diese Punkte in den oberen Kurven nicht auftreten. Diese ein mehr parabolisches Aussehen besitzen. Die Messung der Glimmfleckgröße. Die Berechnung des als Kreisbe sich ausbildenden Glimmfleckes ist abhängig von der Polung, von der Temperatur der Lösung, von der Zusammensetzung und vom Vakuum. Der Glimmfleck vergrößert sich und wird unregelmäßig bei

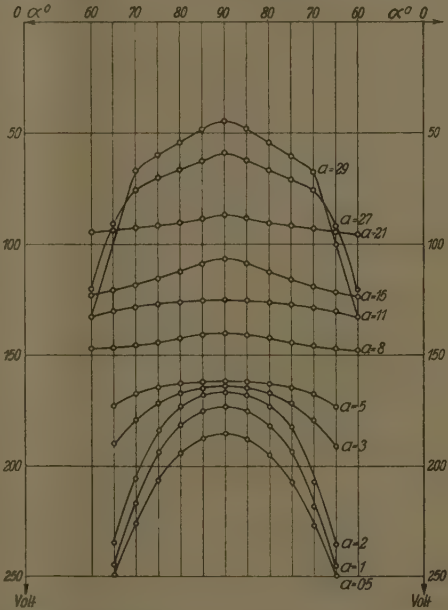
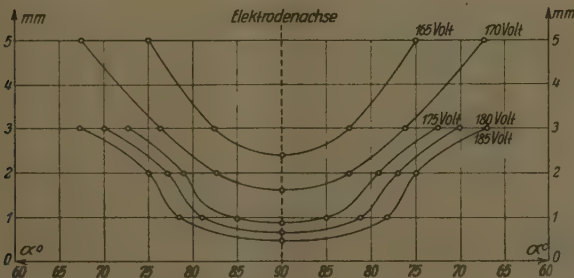


Fig. 6. Spannungswinkeldiagramm, in verschiedener Entfernung  $a$  mm von der Elektrolyt-lösung, 2 norm.  $H_2SO_4$ .



Äquipotentiallinien im Kathodenfall, Spannung der Sonde gegen die Anode.

niederer Temperatur und dementsprechend niederem Druck im Gefälle. Der Glimmfleck des Anodenfalles ist unter jeder Bedingung kleiner als der des Kathodenfalles. Da die Kathodenfläche nur teilweise von der Entladung bedeckt ist, liegt formal eine normale Glimmentladung vor. Der auf der Lösung sitzende Glimmfleck kennzeichnet nicht nur die Lage der Elektrode der G.E., sondern gibt auch die Größe derselben an. Kennt man diese, so läßt sich aus der aufgewandten Stromstärke die Stromdichte bei der G.E. ermitteln. Die Ausdehnung des Glimmfleckes ist bisher nur geschätzt worden, wobei man nicht recht wußte, ob der leuchtende Fleck mit der Ausbreitung des Kathodenfalles zusammenfällt. Mit Hilfe der ausschwenkbaren Sonde läßt sich nun die Ausdehnung des Glimmfleckes ermitteln. Die Sonde wird in die beiden Tangentialstellungen des leuchtenden Gebietes gebracht, welche visuell und durch das Beobachten der rapiden Spannungsänderungen der Sonde beim Austritt aus dem Glimmfleck festgestellt werden konnte. Es fällt demnach, wie es sich nun zeigt, der leuchtende Fleck seiner Ausdehnung nach mit dem Gebiete des Kathodenfalles zusammen. Der Halbmesser der Scheibe ermittelt sich aus der Gleichung

$$r = 2g \sin \alpha/4,$$

wenn  $g$  wieder den Abstand Sonde—Gaselektrode bedeutet und  $\alpha$  der Winkel zwischen den beiden Tangentialstellen ist. In der oben angegebenen Anordnung war  $g = 28$  mm und  $\alpha = 29^\circ$ . Daraus ergibt sich  $r = 7$  mm und die Fläche des Glimmfleckes beträgt  $1.5 \text{ cm}^2$ . (Gültig für den Kathodenfall über 2 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Stromstärke 60 mA, Druck 12 mm Hg.) Die Stromdichte errechnet sich daraus zu  $0.04 \text{ A/cm}^2$ . Mit abnehmender Temperatur des Elektrolyten breitet sich, wie schon oben erwähnt, der Glimmfleck aus und wird unregelmäßig. Es stellt sich aber kurze Zeit nach der Zündung durch die Erwärmung ein Gleichgewichtszustand ein, der durch entsprechende äußere Kühlung des Elektrolyten aufrecht erhalten werden kann. Kühlt man nämlich nicht, so erzeugt die zu stark werdende Erwärmung ein Kochen des Elektrolyten und eine damit verbundene neuerliche Verformung des Glimmfleckes.

Die Ausdehnung des Glimmfleckes im Anodenfall ist bei gleich Stromstärke, wie schon oben erwähnt, immer etwas kleiner als diejenige im Kathodenfall.

Fallraumdicke im Anoden- und Kathodenfall. Diese läßt sich relativ gut bestimmen, da man die Sonde bis zu einer Ent-

ang von etwa 0.5 bis 1 mm von der Elektrolytoberfläche ohne Berührungsgefahr in den Glimmfleck eintauchen und das Potential feststellen kann. Hiermit ist jedenfalls nur eine obere Grenze (0.5 bis 1 mm) für die Fallraumdicke gegeben. Siehe Kurvenverläufe in Fig. 3 und 4. Die Fallraumdicke ist innerhalb der möglichen Fehler von etwa  $\pm 0.3$  mm auch im Anodenfall gleich groß und von der Elektrolytzusammensetzung, soweit sie hier untersucht wurde, unabhängig.

**Schlußbemerkung.** Es sei abschließend gestattet, einige Bemerkungen vorzubringen, welche das physikalische Verhalten der Glimmentladung mit einer Flüssigkeitselektrode betreffen, und zwar so weit, als sich dieses von der Glimmentladung in reinen Gasen (Metallelektroden unterscheidet<sup>1)</sup>).

Der Kathodenfall ist, wie schon betont, normal, da die Entladung stets nur einen kleinen Teil der Flüssigkeitselektrode berührt. Es gelingt nicht, unter den hier (S. 253 und 254) angegebenen experimentellen Bedingungen mit Stromstärken bis 120 mA eine Ausdehnung des Glimmfleckes über die ganze Flüssigkeitsoberfläche zu erreichen. Die Klemmenspannung ist von der Stromstärke (40 bis 70 mA), mit der die Glimmentladung betrieben wird, unabhängig. Während bei einer Glimmentladung zwischen Metallelektroden reinend ein normaler Anodenfall nicht auftritt, ist dies bei der betrachteten Glimmentladung stets der Fall. Die Ausdehnung des Glimmfleckes über dem Elektrolyten ist im Vergleich zu dem des Kathodenfalles, wie schon erwähnt, nur etwas kleiner.

Der Anodenfall sollte nach dem Vorgang seiner Ausbildung von der Größenordnung der Ionisationsenergie des Füllgases sein. Man findet bei der G.E. jedoch Werte, welche zwischen 40 bis 70 Volt liegen, also Zahlen, welche den erwarteten Wert von etwa 15 bis 20 Volt weit übersteigen.

Der Anodenfall bei der G.E. ändert sich nur wenig mit der Stromstärke: d. h., einer Änderung der Stromdichte entspricht keine nennenswerte Änderung der negativen Raumladung vor der Anode.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung standen uns Mittel zur Verfügung, die wir besonders der Gemeinde Wien, Städtische

<sup>1)</sup> Siehe das ausgezeichnete Werk „Elektrische Gasentladungen“ von A. v. Engel und M. STEENBECK. Berlin: J. Springer 1934.

Elektrizitätswerke, verdanken. Herrn Direktor Ing. R. BERON möchten wir wieder an dieser Stelle für seine uns in bedrängter Zeit gewährte Hilfe aufs herzlichste danken.

### Zusammenfassung.

1. Es wird der Kathoden- und Anodenfall über einigen Elektrolyösungen bei der G.E. nach der Sondenmethode gemessen.

2. Im gleichen System wird die Potentialverteilung in der Glimmentladung über 2 norm.  $H_2SO_4$  ermittelt und daraus die Form der Äquipotentiallinien konstruiert.

3. Es wird die Fallraumdicke im Anoden- und Kathodenfall und die Ausdehnung des Glimmfleckes im Kathodenfall bestimmt.

4. Das physikalische Gesamtbild in der Gasphase und den Phasengrenzen einer Glimmentladung mit einer Elektrolytelektrode ist prinzipiell gleich der Glimmentladung in Gasen mit Metallelektrode trotzdem im ersten Falle zusätzlich eine polare Gasentwicklung an der einen Phasengrenze vorhanden ist.

5. Nach der Ausdehnung des Glimmfleckes über der Flüssigkeitskathode hat man bei der G.E. stets eine normale Glimmentladung. Auffallenderweise ist hier im Gegensatz zu Entladungen in Gasen immer nur ein normaler Anodenfall unter den angegebenen experimentellen Bedingungen beobachtbar und, wie es scheint, allein möglich.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule.

# zur photoelektrischen Empfindlichkeit des Zinkoxyds.

Von

E. Hoja.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Poznań.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 38.)

Es wird in das Problem der Lichtempfindlichkeit des Zinkoxyds in Anlehnung an die Theorie E. BAURS eingeführt. Die Ergebnisse der Vorversuche des Verfassers an reinen wässrigen Zinkoxydaufschlämmungen stimmen nur unter gewissen Bedingungen mit den von E. BÜRGIN erlangten Ergebnissen überein. Daher wurden Versuche durchgeführt, die Klarheit schaffen sollten.

Die Messungen ergaben, daß eine ausreichende, aber unumgängliche Bedingung für das Entstehen des BECQUEREL-Effektes in reiner wässriger Aufschlämmung von Zinkoxyds das Vorhandensein einer wenn auch nur geringen Menge hydratisierten Zinkoxyds ist.

Es folgt eine Zusammenstellung der experimentellen Befunde und ein kurzer Vergleich, wie sie mit E. BAURS Theorie in Einklang zu bringen.

## 1. Einleitung.

Die photochemische Wirksamkeit des Zinkoxyds ( $ZnO$ ) ist schon seit vielen Jahren wohlbekannt<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist die vor einigen Jahren veröffentlichte Arbeit E. BÜRGINS<sup>2)</sup>, in welcher die Problemstellung nicht wie bisher auf photochemischem, sondern auf photoelektrischem Wege versucht wurde. E. BÜRGIN machte sich bei ihren Untersuchungen zwecks Messung der Lichtempfindlichkeitsintensität des Zinkoxyds den Umstand zunutze, daß eine in eine wässrige  $ZnO$ -Aufschlämmung eingetauchte Platinelektrode unter dem Lichteinfluß ein Potentialsprung, einen „BECQUEREL-Effekt“ (B.-E.)<sup>3)</sup> aufweist. Er untersucht den B.-E. einer wässrigen  $ZnO$ -Aufschlämmung, in welcher sich negative und positive Depolarisatoren befinden. Eine Reihe von Versuchen mit Depolarisatoren beider Art, welche E. BÜRGIN durchgeführt hat, haben in vollem Maße die Theorie

Es sei auf die ausführliche Literaturübersicht dieses Gebietes von PLOTNIKOW hingewiesen: J. PLOTNIKOW, Allgemeine Photochemie. Berlin 1936.

E. BÜRGIN, Z. wiss. Photogr. 30 (1932) 334. Dieses Problem erwähnt in der schon C. WINTHER, Z. wiss. Photogr. 21 (1922) 166.

Eine zusammenfassende Darstellung des B.-E. ist in dem Werk B. GUDDEN, Elektrische Erscheinungen (Berlin 1928) zu finden.

E. BAURS<sup>1)</sup> bestätigt, welche auf der Annahme einer engen Analogie zwischen der Photolyse und der Elektrolyse beruht. In Anbetracht der wichtigen Rolle, welche dem  $ZnO$  in vielen chemischen Prozessen zufällt — es sei hier nur der Korrosionsprozeß des Zinks erwähnt, der seit vielen Jahren den Forschungsgegenstand des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Poznań bildet — wurden photoelektrische Messungen an dem einfachsten System, nämlich Zinkoxyd-Wasser, bei Luftzutritt ausgeführt.

Dazu wurde  $ZnO$  aus dem Vorrat des Instituts benutzt, wodurch ein ziemlich starker positiver B.-E. erzielt wurde. Ein ähnliches System, bei welchem ebenfalls jeglicher Depolarisator fehlte, untersuchte auch E. BÜRGIN, wobei sie jedoch stets einen negativen BE (etwa 35 mV) feststellte.

Schon C. WINTHER<sup>2)</sup> und G. JUNG mit E. KUNAU<sup>3)</sup> bemerkten, daß es mehr oder minder lichtempfindliche, auch ganz lichtunempfindliche  $ZnO$ -Arten gibt. Deshalb wurden die Versuche mit  $ZnO$  „zur Analyse“ von Merck wiederholt. Unter gewissen Versuchsbedingungen wiesen zwar die Ergebnisse eine gewisse Analogie zu den von E. BÜRGIN erhaltenen Resultaten auf. Jedoch auch unter den gleichen Bedingungen ließ die Reproduzierbarkeit der hier in Frage kommenden Messungen in den Vorversuchen viel zu wünschen übrig. Der B.-E. war bald negativ, bald positiv, bald fehlte er gänzlich. Der B.-E., welcher anfänglich ein positives oder negatives Vorzeichen aufwies, schlug öfters nach einigen Minuten in das Gegenteil um. Im Laufe der Vorversuche wurde festgestellt, daß vor allem die Vorgeschichte der verwendeten Zinkoxyde und der Platinelektrode von entscheidendem Einfluß sowohl auf die Größe als auch auf das Vorzeichen des B.-E. sind.

Es wurde nun der Versuch unternommen, mit Hilfe von einer ganzen Reihe vergleichender Messungen das Problem zu lösen, warum nicht nur verschiedene  $ZnO$ -Arten verschiedene Lichtempfindlichkeiten aufweisen, sondern sogar ein und dieselbe Art in scheinbar gleichen Verhältnissen nicht immer gleich lichtempfindlich ist<sup>4)</sup>. Es galt es, die Ursache der Entstehung des B.-E. in der wässrigen  $ZnO$ -Auf-

<sup>1)</sup> E. BAUR, *Helv. chim. Acta* 1 (1918) 186. *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 25. *Z. wiss. Photogr.* 30 (1932) 359. <sup>2)</sup> C. WINTHER, loc. cit. <sup>3)</sup> G. JUNG mit E. KUNAU, *Z. physik. Chem. (B)* 15 (1932) 45. <sup>4)</sup> Eingehende Untersuchungen über den Einfluß der Vorgeschichte der Platinelektrode auf den B.-E. sind im Gange.



Alämmung und den Grund seiner Verschiedenheit in Stärke und Zeichen unter Berücksichtigung der darüber aufgestellten Theorien erforschen.

## 2. Experimenteller Teil.

### a) Apparatur und Versuchsmaterial.

Die Apparatur bestand aus einer Photozelle und einer Einrichtung zur EMK-Messung. Es wurde die POGGENDORFFSche Kompensationsmethode angewendet. Die Zusammenstellung der Photozelle diente ein Jenaer Glastrog von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt, welcher mittels eines elektrolytischen Schlüssels mit einer gesättigten Nernst-Elektrode verbunden war. Der Glastrog mit dem aufgeschlammten ZnO fand sich in einem Wasserthermostaten von 25°. Das ZnO wurde im Wasser mit Hilfe eines Rührers von beständiger und hinreichender Tourenzahl in gleichmäßiger Aufschlammung erhalten. Zu den Versuchen wurde stets nur frisches, doppelt destilliertes Wasser benutzt. Die Elektrode bestand aus einem glatten, nicht oxydierten Platinblech von 43 × 43 × 0.2 mm Größe. Sie wurde vor jeder Messung erst in konzentrierter Salzsäure und darauf in heißer Chromschwefelsäure gereinigt<sup>1)</sup>. Als Lichtquelle diente eine Glühlampe von 200 Watt, welche 10 cm von dem Glastrog entfernt war. Die Versuche wurden mit verschiedenen Arten von ZnO ausgeführt, die hier in Frage kommen. Die Messungen beziehen sich jedoch nur auf zwei Arten von ZnO:

Von Merck „Zur Analyse“ . . . . ZnO<sub>M</sub>  
Aus dem Vorrat unseres Instituts. ZnO<sub>X</sub>.

### b) Einleitende Versuche.

Wie schon oben erwähnt, ergeben verschiedene Arten von Zinkoxyden unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen jedoch B.-E. von verschiedenen Größen und von verschiedener Richtung. Dies veranschaulicht Fig. 1. ZnO<sub>X</sub> stellt einen starken positiven, ZnO<sub>M</sub> dagegen einen sehr geringen

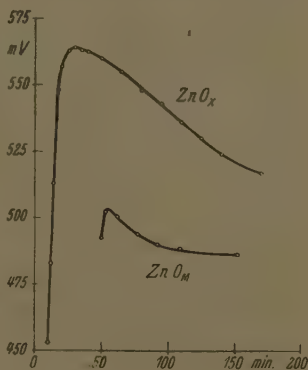


Fig. 1<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Von E. BÜRGIN wurde die Platinelektrode vor jeder Messung ausgeglüht. Eine in dieser Weise vorbereitete Elektrode hat auch in den Vorversuchen zu dieser Arbeit eine Neigung zur Negativierung aufgewiesen.

<sup>2)</sup> In Fig. 1 und folgenden wird die Zeit auf der Abszissenachse in der Weise angegeben, daß der Anfang der einzelnen Kurven nicht vom Nullpunkt, sondern von dem Anfangspunkt jeder einzelnen Kurve entsprechenden Abszisse gerechnet wird. Z. B. Kurve „ZnO<sub>M</sub>“: Da der Anfangspunkt der Abszisse 50 Minuten entspricht, so verschieben sich die weiteren wirklichen Abszissen für diese Kurve um diese 50 Einheiten, z. B.: Die Abszisse 109 bedeutet in Wirklichkeit für unsere Kurve „ZnO<sub>M</sub>“: 109 – 50 = 59 Minuten.

Effekt dar. Die quantitative Analyse dieser Zinkoxyde führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 1.

Nr.	Zinkoxyd	ZnO %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> %
1	Aus dem Vorrat unseres Instituts — $ZnO_X$ .	95'33	1'180	3'49
2	Merck — $ZnO_M$ . . . . .	99'86	0'024	0'11

$ZnO_X$  enthält bedeutend mehr Carbonate und Wasser als  $ZnO_M$ , wie das aus der Tabelle ersichtlich ist. Wenn wir nun die B.-E. der Zinkoxyde mit den Ergebnissen der Analyse vergleichen, ergibt sich die Annahme, daß die Anwesenheit beider oder einer von diesen „Verunreinigungen“ die Entstehung des B.-E. bedingt.

Messungen, welche mit Zinkcarbonat sowie mit  $ZnO$  unter Zuhilfenahme von Zinkcarbonat durchgeführt wurden, ergaben deutlich, daß das Vorhandensein des Carbonats die Lichtempfindlichkeit des  $ZnO$  weder schwächt noch vergrößert. Man muß also annehmen, daß das Vorhandensein des Wassers die Lichtempfindlichkeit des  $ZnO$  in hohem Maße beeinflußt.

Aber auch dieselbe Art von  $ZnO$  ergab scheinbar unter denselben Versuchsbedingungen B.-E. von verschiedenen Vorzeichen und von verschiedener Größe. Der B.-E. hängt nämlich in hohem Maße auch von den Bedingungen ab, in welchen sich das  $ZnO$  kurz vor dem Versuch befand. Nach wiederholten Versuchen kam ich zu dem Schluß, daß auch hier das Wasser oder die Luftfeuchtigkeit von entscheidendem Einfluß waren.

Einen großen B.-E. weist  $ZnO_M$  auf, wenn es der Einwirkung des Wassers (siehe Tabelle 2,  $\Delta mV = \text{etwa } 89 \text{ mV}$ ) oder der Luftfeuchtigkeit ( $\Delta mV = \text{etwa } 60 \text{ mV}$ ) ausgesetzt war.  $ZnO$ , welches längere Zeit der Einwirkung des Wassers und der Feuchtigkeit ausgesetzt war, ergibt kleine B.-E. ( $\Delta mV$  schwankt innerhalb der Grenzen von 10 bis 20 mV). Wenn man jedoch das Gefäß mit  $ZnO$  täglich öffnet und den Inhalt auf diese Weise mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung bringt, so genügt dies schon, um  $ZnO$  empfindlich zu machen, wie dies aus der Tabelle 2 ersichtlich ist ( $\Delta mV$  schwankt innerhalb der Grenzen von 49 zu 63 mV). Diese letzten Zahlenwerte sind denjenigen ähnlich, welche sich bei den Messungen mit den anderen Luftfeuchtigkeit ausgesetzten Zinkoxyden ergeben haben.

Tabelle 2.

Nr.	$ZnO_M$ vor der Messung aufbewahrt:											
	Unter Wasser			Im offenen Gefäß			Im verschlossenen Gefäß					
							ständig verschlossen			täglich geöffnet		
	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$
1	467	560	93	499	564	65	484	504	20	516	579	63
2	453	547	94	480	540	60	509	525	16	464	525	61
3	444	524	80	470	525	55	493	503	10	497	546	49
irch-nitt- ch:	455	—	89	483	—	60	—	—	—	—	—	—
$e_{Pt}$ = stabilisiertes Dunkelpotential. $e_{max}$ = maximales Lichtpotential. $\Delta mV$ = Lichtpotentialsprung — B.-E.												

Aus der Tabelle 2 ersehen wir ferner, daß im Falle der Anwendung von Zinkoxyden, welche sich vor der Messung unter Wasser befinden haben, das Dunkelpotential der Elektrode sich um 28 mV niedriger stabilisiert ( $e_{Pt}=455$  mV) als im Falle des Gebrauchs von reinen Zinkoxyden ( $e_{Pt}=483$  mV). Beinahe um denselben Wert (1 mV) unterscheidet sich der Potentialsprung (B.-E.) zwischen diesen erwähnten Arten von  $ZnO_M$ . Auch dieser Befund weist ganz deutlich auf das Vorhandensein eines engen Zusammenhanges zwischen der B.-E.-Größe und der Vorgeschichte des verwendeten  $ZnO$  hin.

Es ist also festgestellt worden, daß das Vorhandensein von Wasser die Lichtempfindlichkeit des  $ZnO$  in hohem Maße beeinflusst. Die weitere Durchführung der Messungen soll uns diese Tatsache klarer erklären.

### c) Einfluß der Entwässerung des $ZnO$ .

Schon C. WINTHER<sup>1)</sup>, R. AUDUBERT<sup>2)</sup> und andere stellten fest, daß die Anwesenheit von Wasser die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung in hohem Maße beeinflussen kann. Auch alle hier betriebenen Messungen wurden ausschließlich in wässriger Aufschlämmung ausgeführt. Dennoch ergab es sich, daß geringe mit dem  $ZnO$  verbundene Mengen von Wasser deutlich den B.-E. beeinflussen.

<sup>1)</sup> C. WINTHER, loc. cit., S. 45.      <sup>2)</sup> R. AUDUBERT, J. Chim. physique 31 (34) 361. Weitere Angaben sind ebendort zu finden.

Wenn nämlich die Zinkoxyde zwecks ihrer Entwässerung vor dem Gebrauch in Porzellantiegeln geglüht werden, so hat dies eine deutliche Verringerung des B.-E. zur Folge. Das mit dem noch nicht ausgeglühten  $ZnO$  verbundene Wasser entscheidet also offenbar über den Verlauf des B.-E. Er kann jedoch nur dann stattfinden, wenn das Wasser mit dem  $ZnO$  in einer bestimmten Weise verbunden ist. (Z. B. hygroskopisches, Kristallisations-, Konstitutionswasser.) Wie bekannt verliert eine chemische Verbindung in verschiedenen Temperaturen ihr Wasser je nach der Art, wie sie mit ihm verbunden ist. Und so entweicht das Kristallisationswasser gewöhnlich schon bei

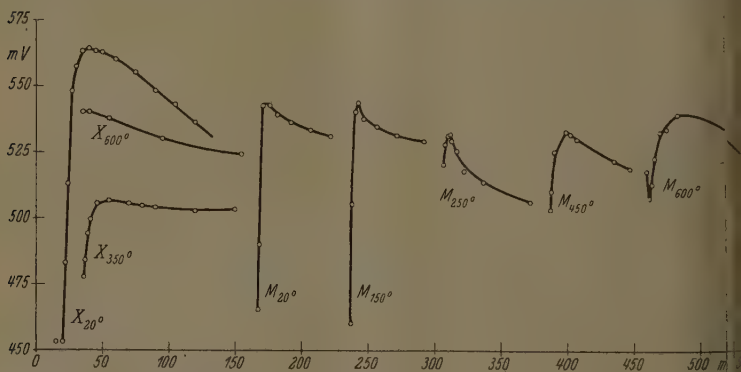


Fig. 2.

hundert und einigen Graden. Um dagegen den Rest des Absorptionwassers zu vertreiben, bedarf es oft der Glühtemperatur.

Um sich ein klares Bild zu verschaffen, in welcher Weise das Wasser mit den bei den Versuchen verwendeten  $ZnO$  verbunden war, wurden sie der Einwirkung von verschiedenen Temperaturen unterzogen. Bei der gegebenen Temperatur wurden die  $ZnO$  bis zu konstantem Gewicht erwärmt (siehe Tabelle 3). Dabei ergab sich, daß  $ZnO_M$  fast sein ganzes Wasser (0.10 %) bei einer Temperatur von 14° verliert. Es ist dies also höchstwahrscheinlich hygroskopisches Wasser. Anders verhält sich  $ZnO_X$ : Es verliert den größten Teil seines Wassers, nämlich 4.40 %, erst bei einer Temperatur von 25°. Wenn also das mit  $ZnO$  verbundene Wasser den B.-E. beeinflusst, so müssen die Kurven, welche den in verschiedenen Temperaturen entwässerten  $ZnO$  entsprechen, verschiedenartig verlaufen. Fig. 2

Die weiteren Reihen der Tabelle 3 geben die erhaltenen Ergebnisse an.

Tabelle 3.

Ent- wärmungs- temperatur Grad	Gewichts- abnahme in %		$ZnO_X$				$ZnO_M$			
	$ZnO_X$	$ZnO_M$	Kurven- zeichen	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$	Kurven- zeichen	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$
20	0	0	$X_{20^\circ}$	453	564	111	$M_{20^\circ}$	466	543	77
150	0'19	0'10	—	—	—	—	$M_{150^\circ}$	460	544	84
250	4'40	0'12	—	—	—	—	$M_{250^\circ}$	520	532	12
350	4'67	0'14	$X_{350^\circ}$	478	507	29	—	—	—	—
450	—	—	—	—	—	—	$M_{450^\circ}$	503	533	30
600	4'67	0'14	$X_{600^\circ}$	540	—	—	$M_{600^\circ}$	518	539	21

Eine Erwärmung des  $ZnO$  [Vertreibung des  $H_2O$  (und  $CO_2$ )] ist von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf des B.-E. Wenn man in Fig. 2 die Kurven  $X_{20^\circ}$ ,  $X_{350^\circ}$  und  $X_{600^\circ}$  vergleicht, welche bei den Temperaturen von  $20^\circ$ ,  $350^\circ$  und  $600^\circ$  erwärmten  $ZnO$  betreffen, sowie die Kurven  $M_{20^\circ}$ ,  $M_{150^\circ}$ ,  $M_{250^\circ}$ ,  $M_{450^\circ}$  und  $M_{600^\circ}$  —  $ZnO_M$ , ersieht man daraus, daß in demselben Maße, wie das  $ZnO$  bei immer höherer Temperatur erwärmt wird, wobei das Wasser allmählich weicht, auch seine Lichtempfindlichkeit sich nach und nach verzerrt. Das Elektrodenpotential besitzt im Dunkeln immer höhere Werte, denn die Anzahl der Ionen, welche durch das Auflösen von  $(O)_m \cdot (H_2O)_n$  im Wasser entstanden sind, und welche ein Sinken des Potentials bewirken, wird immer geringer. Damit ist bewiesen, daß die  $ZnO$ -Lichtempfindlichkeit von dem Grade des Wassergehaltes streng abhängig ist.

Um die Richtigkeit eines solchen Schlusses zu bestätigen, müßte man jetzt versuchen, aus lichtunempfindlichen  $ZnO$  solche  $ZnO$  zu erhalten, welche dem  $ZnO_X$  ähnlich, also stark lichtempfindlich, werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Messungen mit  $ZnO$  durchgeführt, welches vorher unter Wasser bei verschiedenen Zeit- und Temperaturbedingungen erwärmt wurde.

#### d) Einfluß der Temperatur auf das System $ZnO | \text{Wasser}$ .

Zu den Messungen wurden lichtempfindliches und lichtunempfindliches  $ZnO$ , welches im Dunkeln in einem offenen und einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt wurde, (vgl. Tabelle 2) verwendet. Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: 1 g durch ein seidenes Gewebe gesiebtes  $ZnO_M$  wurde bei dunkelrotem Lichte mit doppelt destilliertem Wasser übergossen und in einen Autoklaven

gestellt. Jetzt begann die Erwärmung. Bis die Temperatur auf  $183^\circ$  sich erhöhte, dauerte es ungefähr 20 Minuten — kürzer, wenn es sich um niedrigere Temperaturen handelte. Nach der Abkühlung wurde im Dunkeln das Gefäß aus dem Autoklaven herausgenommen, in den Thermostat gestellt, und es begann die EMK-Messung zuerst im Dunkeln und, nach der Stabilisierung des Potentials, im Licht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 sowie in Fig. 3 zusammengestellt. Die Messungen A, B, C.

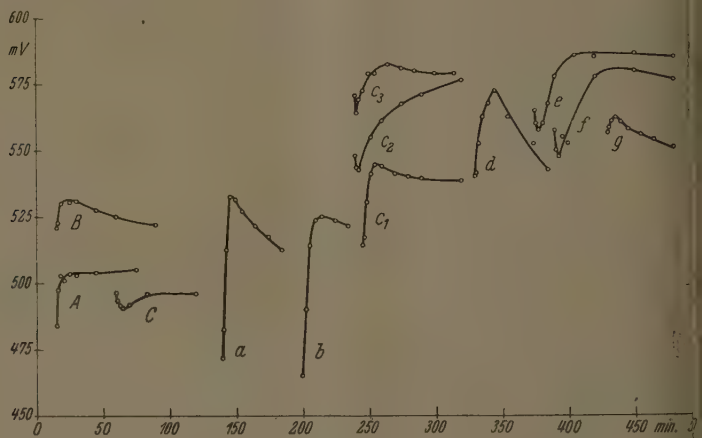


Fig. 3.

Tabelle 4.

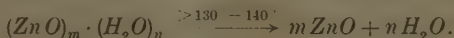
Kurven- zeichen	$ZnO_M$	Tempe- ratur in Grad	Überdruck in Atmosphären	$e_{Pt}$	$e_{max}$	$\Delta mV$
A	un- empfind- lich	100	0	484	505	+ 21
B		113	1	521	531	+ 10
C		170	8	497	491	- 6
a	empfindlich	113	1	472	533	+ 61
b		127	2	465	525	+ 60
c <sub>1</sub>		138	3	514	545	+ 31
c <sub>2</sub>		138	3	548	—	—
c <sub>3</sub>		138	3	571	—	—
d		145	4	540	573	+ 33
e		155	5	565	—	—
f		160	6	558	—	—
g		183	11	557	563	+ 6



Es stellte sich heraus, daß durch Erwärmung unter Wasser das lichtunempfindliche  $ZnO$  nicht lichtempfindlich gemacht werden kann. Im Gegenteil bemerkt man, daß je mehr  $ZnO$  unter Wasser erwärmt, desto mehr verringert sich seine Lichtempfindlichkeit. Der Potentialsprung geht von  $+21$  mV (Messung A) auf  $-6$  mV (Messung C).

Um den Einfluß der Temperatur auf das System  $ZnO$ —Wasser noch genauer zu prüfen, wurde bei den weiteren Messungen das lichtunempfindliche  $ZnO_M$  durch lichtempfindliches ersetzt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den weiteren Reihen der Tabelle 4 zu finden. Man sieht daraus, daß das Erwärmen des  $ZnO$  bis zu einer Temperatur von ungefähr  $127^\circ$  seine Lichtempfindlichkeit nicht ändert: Das  $ZnO_M$ , welches vor dem Erwärmen lichtempfindlich war, bleibt es auch nach dem Erwärmen. Dagegen bewirkt eine Erwärmung auf einer höheren Temperatur eine ausgeprägte Abnahme der Lichtempfindlichkeit. Noch besser als Tabelle 4 veranschaulichen dies die Kurven der Fig. 3. Daraus ist zu ersehen, daß in demselben Maße, wie sich das  $ZnO$  bei immer höheren Temperaturen erwärmt, der Potentialwert allmählich schwindet, bis er schließlich bei einer Temperatur von  $183^\circ$  nur noch 6 mV beträgt (Messung g auf der Fig. 3).

Die plötzliche Lichtempfindlichkeitsabnahme der  $ZnO$  in einer Temperatur von ungefähr  $127^\circ$  kann man nur mit ihrer Entwässerung klären. Denn in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>1)</sup> verliert das  $n(OH)_2$  gerade bei einer Temperatur von  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  fast gänzlich in Wasser und behält nur einen kleinen Teil davon bis zur Rotglut. Bei Erwärmung des lichtempfindlichen (wasserenthaltenden)  $ZnO$  unter Wasser bei einer Temperatur über  $130^\circ$  verschiebt das Gleichgewicht dieses Systems gemäß nachfolgender Gleichung:



Die Ergebnisse der Messungen mit im Autoklaven erwärmten Zinkoxyden sind also ein weiterer Beweis dafür, daß die Anwesenheit von Wasser, welches mit dem  $ZnO$  in einer bestimmten Form verbunden ist, einen entscheidenden Einfluß auf die photoelektrische Wirksamkeit des  $ZnO$  hat.

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. Ausgabe VII. 1. IV. 1911. S. 23.

### 3. Schlußfolgerungen.

Die durchgeführten Versuche haben den Beweis erbracht, daß die reine wässerige Aufschlammung des  $ZnO$ , welchem durch Aufglühung das Adsorptionswasser entzogen worden ist, fast kein B.-E. aufweist. Eine ausreichende, aber unumgängliche Bedingung für das Entstehen des B.-E. ist das Vorhandensein einer, wenn auch nur geringen Menge hydratisierten Zinkoxyds. Die Hydratisierung des  $ZnO$  erfolgt durch längere Aufbewahrung in einem offenen Gefäß<sup>1)</sup>, denn schon die Luftfeuchtigkeit genügt, um das  $ZnO$  zu hydratisieren.

Bei den Messungen mit hydratisiertem  $ZnO$  in reiner wässeriger Aufschlammung wurde also ein positiver B.-E. erzielt, eine Erscheinung, die E. BAUR von dem Vorhandensein eines kathodischen (negativen) Depolarisators abhängig macht. Eine Erklärung dieser Ergebnisse meiner Messungen, in Übereinstimmung mit der Theorie E. BAURS, können wir durch Annahme erhalten, daß in dem von mir untersuchten System das hydratisierte  $ZnO$  die Rolle des kathodischen Depolarisators übernimmt. Vielleicht wäre es meinerseits ungewagt, auf Grund nur photoelektrischer Messungsergebnisse, mit Zuhilfenahme der von E. BAUR aufgestellten Schemas, einen Versuch zur ausführlicheren Begründung der Richtigkeit und weitestgehenden Anwendbarkeit seiner Theorie zu machen. Dies würde auch den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten, deren Aufgabe doch nur ein Beitrag zu den Forschungen über die Photochemie des Zinkoxyds sein soll.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. GALECKI, an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die überaus rege Anteilnahme an den Fortschritten dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>1)</sup> DE FORCRAND, C. R. Acad. Sci. Paris **135** (1902) 36. A. GUTBIER und R. BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 363.

## Zur Frage der Entropie des Kohlenoxyds.

Von

R. Kaischew.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 38.)

Mit Hilfe eines Vakuumcalorimeters besonderer Konstruktion werden thermische Untersuchungen an Kohlenoxyd, welches direkt aus der Gasphase kondensiert worden ist, ausgeführt. Es ergibt sich, daß der Ordnungszustand im CO-Stall durch den Aufbau desselben aus der Gasphase in der Nähe des Umdlungspunktes bei  $61.5^\circ$  abs. nicht merklich beeinflußt wird.

### Einleitung.

Einer der wenigen Fälle, bei denen noch Schwierigkeiten für die Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes bestehen, ist bekanntlich das Kohlenoxyd. Die auf Grund thermischer Messungen von CLUSIUS und TESKE<sup>1)</sup> und von CLAYTON und GIAUQUE<sup>2)</sup> berechnete thermische Entropie  $S_{\text{therm.}}$  stimmt beim Kohlenoxyd nicht mit der aus optischen Daten berechneten statistischen Entropie  $S_{\text{stat.}}$  überein:  $S_{\text{stat.}}$  ist um Clausius größer als  $S_{\text{therm.}}$ . Dies bedeutet aber, daß sich nicht ein Zustand vollkommener Ordnung einstellt, wie es der NERNSTsche Wärmesatz verlangt, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert.

Eine Erklärung dieses Verhaltens des Kohlenoxyds ist von GIAUQUE<sup>3)</sup> gegeben worden: Da das Kohlenoxyd ein unsymmetrisches Molekül ist, muß der vollkommen geordnete Zustand, welchem nach dem NERNSTschen Wärmesatz am absoluten Nullpunkt die Entropie Null entspricht, ein solcher sein, bei dem nicht nur die Schwerpunkte und die Achsen der Moleküle, sondern auch die Richtungen derselben in einer bestimmten Weise im Gitter festgelegt sind; z. B. so, daß alle C-Atome in eine Richtung zeigen. Wegen des kleinen Dipolmomentes des CO-Moleküls sind aber die Wechselwirkungskräfte, welche die Einstellung der letztgenannten Ordnung begünstigen, sehr klein<sup>4)</sup>, und daher „friert“ bei tiefen Temperaturen der ungeordnete Zustand ein.

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS und W. TESKE, Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 135.    <sup>2)</sup> J. O. CLAYTON und W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2610.    <sup>3)</sup> J. O. CLAYTON und W. F. GIAUQUE, loc. cit. Vgl. auch K. CLUSIUS, Nature **130** (1932) 5.

<sup>4)</sup> Vgl. insbesondere K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. **39** (1933) 598.

Einem bezüglich der  $CO$ -Richtungen vollkommen ungeordneten Zustand würde, wegen der zwei um  $180^\circ$  verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des  $CO$ -Moleküls, eine Nullpunksentropie  $R \ln 2 = 1.38$  Clausius entsprechen. Die Tatsache, daß die Entropiedifferenz nur  $1.1$  Clausius beträgt, weist darauf hin, daß die Ordnung bezüglich der  $CO$ -Richtungen bei tiefen Temperaturen teilweise eingestellt worden ist. GIAUQUE ist sogar der Meinung, daß auch die Diskrepanz von etwa  $1\%$ , welche zwischen den beiden von ihm gemessenen Werten der Umwandlungswärme des Kohlenoxyds bei  $61.5^\circ$  abs. besteht, auf einen verschiedenen sich je nach den Versuchsbedingungen einstellenden Ordnungsgrad zurückgeführt werden kann. Dies ist aber von GIAUQUE nicht näher untersucht worden.

In der letzten Zeit haben EUCKEN und VEITH<sup>1)</sup> versucht, die Einstellung der Ordnung beim  $N_2O$ , bei welchem die Verhältnisse ähnlich wie beim Kohlenoxyd liegen, durch langes Tempnern bei verschiedenen Temperaturen zu erzwingen. Sie konnten dabei keinen merklichen Effekt finden. Im Fall, daß die Einstellung der Ordnung beim Kohlenoxyd irgendwie mit den Vorgängen am Umwandlungspunkt bei  $61.5^\circ$  abs., wie es GIAUQUE vermutet, bzw. mit dem Schmelzvorgang zusammenhängt, muß man erwarten, daß durch geeignete Züchtung der  $CO$ -Kristalle in diesem Temperaturbereich die oben genannte Entropiedifferenz zum Verschwinden gebracht werden kann.

Um diese Frage zu entscheiden, war es von Interesse, Untersuchungen an  $CO$ -Kristallen, welche ganz langsam aus der Gasphase gezüchtet worden sind, vorzunehmen. Denn man muß erwarten, daß ein Aufbauen des  $CO$ -Kristalls direkt aus der Gasphase die Einstellung der Ordnung, wegen der freien Beweglichkeit der Gasmoleküle auf der Kristalloberfläche während des Wachstums<sup>2)</sup>, besonders begünstigen wird<sup>3)</sup>. Da der Dampfdruck des Kohlenoxyds in diesem Temperaturgebiet noch verhältnismäßig groß ist ( $28$  mm Hg am Umwandlungspunkt und  $115$  mm Hg am Schmelzpunkt), ist die Ausführung solcher Versuche eben noch möglich.

### Versuchsanordnung.

Die Art der Untersuchung verlangte eine besondere Konstruktion des Vakuumcalorimeters, welches für thermische Untersuchungen be-

<sup>1)</sup> A. EUCKEN und H. VEITH, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 463. <sup>2)</sup> M. VOLMER und G. ADHIKARI, Z. Physik **35** (1926) 170. <sup>3)</sup> G. WAGNER, Z. physik. Chem. **33** (1933) 297. K. CLUSTIUS, A. KRUIS und W. SCHANZER, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1937) 23.

fen Temperaturen allein in Frage kommt. Um vor allem eine gleichmäßige Füllung des Calorimeters durch direkte Kondensation des Kohlenoxyds aus der Gasphase zu gewährleisten, mußte dafür Sorge werden, daß während des Einkondensierens im Calorimeter ein Temperaturgefälle von oben nach unten vorhanden war. Es wurde daher folgende Anordnung gewählt:

Das eigentliche Calorimeter  $K$  (Fig. 1) besteht aus einem 42 mm langen Kupferzylinder mit 10 mm Durchmesser und etwa 1 mm Wandstärke. Wegen besseren Temperatenausgleiches sind im Innern desselben sechs Flügel angebracht, welche an der Calorimeterwand und an einem zentralen Dorn von 4 mm Durchmesser, der sich in der Mitte des Calorimeters befindet, fest angebracht sind. Die Heizwicklung  $H_1$  aus 0.08 mm dickem Konstantandraht (etwa 300  $\Omega$ ) ist isoliert auf einen Kupferstab gewickelt, welcher im Innern des Dornes mit Lack befestigt ist. Auf der äußeren Wand des Calorimeters ist zur Temperaturmessung ein 0.05 mm dicker  $Pt$ -Draht isoliert aufgewickelt und ebenfalls mit Lack befestigt.

Zum Calorimeter führt, um ein Verstopfen während des Einkondensierens zu vermeiden, nicht wie üblich eine Kapillare, sondern ein ziemlich weites Neusilberrohr  $N_1$  von 0.1 mm Innendstärke. An dem Teil dieses Rohres, welcher unmittelbar am Calorimeter befindet, ist die Heizwicklung  $H_2$  angebracht. Das Calorimeter befindet sich in der Metallbüchse  $M_1$ , welche durch das 4 mm weite Neusilberrohr  $N_2$  evakuiert werden kann. In derselben Büchse ist auch das Hilfsgefäß  $B$  angeordnet und zwar zentrisch unterhalb des Calorimeters. Mittels des von oben aus regulierbaren Ventils  $V_1$  kann in das Hilfsgefäß flüssiger Stickstoff aus dem äußeren DEWAR-Gefäß eingefüllt werden. Durch kräftiges Abpumpen des im Hilfsbad befindlichen flüssigen Stickstoffes durch das 4 mm weite Neusilberrohr  $N_3$  konnte die Temperatur leicht bis etwa  $51^\circ$  abs. erniedrigt werden. Um einen besseren Wärmekontakt zwischen dem Stickstoff und dem Bad-

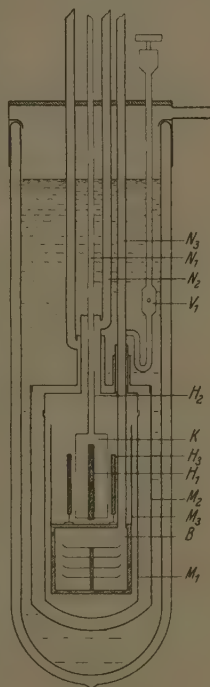


Fig. 1.

gehäuse zu erzielen, wurden im Innern desselben vier Teller aus Kupferblech angebracht. Fest mit dem Gehäuse des Hilfsbades ist auch der Wärmeschutzmantel  $M_3$  verbunden.

Diese Anordnung des Hilfsbades sollte eine gleichmäßige Kühlung des Calorimeters von unten nach oben bewirken, was für die richtige Füllung des Calorimeters mit festem Kohlenoxyd die direkte Kondensation aus der Gasphase besonders wichtig ist. Konzentrisch um das Calorimeter befindet sich auf einen 2 mm dicken Kupferzylinder gewickelt die Hilfsheizung  $H_3$ . Dieselbe ist mittels dreier Neusilberstifte auf dem Gehäuse des Hilfsbades  $B$  aufgestellt und hat den Zweck, den Temperaturgang des Calorimeters zu regulieren. Die Metallbüchse  $M_1$  ist umgeben von einer zweiten Metall-

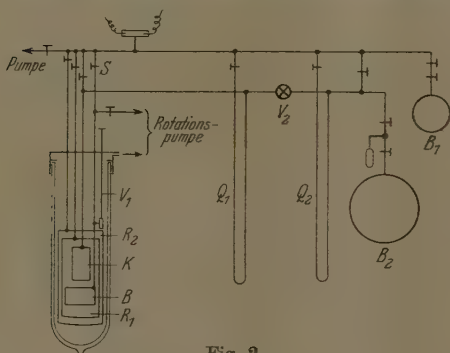


Fig. 2.

büchse  $M_2$ , welche durch das 4 mm weite Neusilberrohr  $N_4$  abgepumpt werden kann.

Der ganze Apparat befindet sich in einem DEWAR-Gefäß mit flüssigem Stickstoff. Durch ein an der Kappe des Apparates angebrachtes Rohr kann auch das äußere Bad abgepumpt werden.

Das zehnfache Kabel, welches zu den Heizwicklungen und zum Pt-Widerstandsthermometer führt, ist durch das Rohr  $N_2$  eingeführt. Um eine zu starke Wärmezufuhr durch das Kabel zum Calorimeter zu vermeiden, wurde dasselbe zunächst an der Hilfsheizung  $H_3$  befestigt, ein Stück frei im Raum in einigen Schlingen geführt und erst dann an die einzelnen Heizwicklungen angeschlossen.

Ein Schema der gesamten Apparatur ist in Fig. 2 angegeben. Durch die Glashähne  $S$ , welche zur Hochvakuumpumpe führt, können die Vakuurräume  $R_1$  und  $R_2$ , das Calorimeter  $K$  und das Hilfsbad  $B$  abgepumpt werden. Durch dieselben Hähne kann Wasserstoff aus dem Ballon  $B_1$  zum Temperatúrausgleich in den Vakuurräumen  $R_1$  und  $R_2$  eingelassen werden. Das Kohlenoxyd befindet sich im Meßballon  $B_2$ . Zur Bestimmung der Molmenge dient das Quecksilbermanometer  $Q_1$ . Dasselbe ist mit einer Spiegelskala versehen.



che eine auf  $\pm 0.1$  mm genaue Ablesung des Druckes gestattet. Hier das Feinreguliertventil  $V_2$  kann das Kohlenoxyd in das Calorimeter eingelassen werden. Das Quecksilbermanometer  $Q_2$  dient zur Kontrolle des Kondensationsdruckes.

Der Gang eines Versuches ist folgender: Das Calorimeter und das Hilfsbad werden ausgepumpt und in die Vakuumräume  $R_1$  und  $R_2$  werden einige Millimeter Hg Wasserstoffgas eingelassen. Der ganze Apparat wird dann in ein DEWAR-Gefäß mit flüssigem Stickstoff eingetaucht. Nachdem der Apparat abgekühlt ist, wird durch Öffnen des Ventils  $V_1$  in das Hilfsbad  $B$  flüssiger Stickstoff aus dem äußeren DEWAR-Gefäß eingefüllt. Dann wird der Vakuumraum  $R_2$  evakuiert und der im Hilfsbad befindliche Stickstoff mittels einer Rotationspumpe kräftig abgepumpt. Nach Abkühlung des Calorimeters wird die Temperatur, bei welcher die Kondensation des Kohlenoxyds vorgenommen werden soll, wird durch Öffnen des Ventils  $V_2$  langsam Kohlenoxyd in das Calorimeter eingelassen. Der Kondensationsdruck wird dabei mittels des Ventils  $V_2$  dauernd auf einen bestimmten Wert einreguliert, welcher mit dem Quecksilbermanometer  $Q_2$  kontrolliert wird. Um ein Verstopfen des Rohres, welches zum Calorimeter führt, zu vermeiden, wird während der Kondensation das untere Ende desselben mittels der Heizwicklung  $H_2$  (Fig. 1) dauernd mäßig geheizt. Dadurch wird auch ein für die richtige Umlenkung des Calorimeters günstiges Temperaturgefälle erzeugt.

Nach Beendigung der Kondensation wird das Calorimeter möglichst tief abgekühlt und durch Abpumpen des Vakuumraumes  $R_1$  thermisch isoliert. Die Bestimmung der spezifischen Wärme wurde in üblicher Weise durch Aufnahmen des Temperaturganges, nachgehender Heizung mit bekannter Energie usw. ausgeführt. Die Umlenkungs- bzw. Schmelzwärme wurde in gleicher Weise wie eine spezifische Wärme gemessen und nachher einer Korrektur auf graphischem Wege für  $\int C_d T$  unterzogen.

Die Bestimmung der Heizenergie geschah durch Messung des Heizwiderstandes, der Heizzeit und durch Kompensation des Heizstromes an den Enden eines, im Stromkreis eingeschalteten Präzisionswiderstandes. Dabei wurde als Nullinstrument ein Lichtzeiger galvanometer von der Firma Siemens & Halske benutzt. Die verwendeten Stromstärken variierten zwischen 15 und 25 mA. Die Messung des Heizwiderstandes erfolgte mit der üblichen Brückenordnung, die genaue Heizzeit lieferte eine Präzisionsstoppuhr, deren Uhrfaktor

bekannt war. Zur Bestimmung des Widerstandes des *Pt*-Thermometers diente dieselbe Brückenordnung, auf die leicht umgeschaltet werden konnte.

Das für die Messung verwendete Kohlenoxyd wurde in üblicher Weise aus Ameisensäure und Schwefelsäure gewonnen. Das getrocknete Gas wurde kondensiert und einige Male rektifiziert. Die benutzte Fraktion zeigte einen konstanten Tripelpunkt von 115·4 mm *Hg*. Nach der eingehenden Fehlerbetrachtung dürfte die Meßgenauigkeit auf etwa  $\pm 0\cdot4\%$  eingeschätzt werden.

Die Hauptschwierigkeit bei den Versuchen hat die richtige Füllung des Calorimeters mit festem Kohlenoxyd bereitet. Erstes dauerte das Einfüllen wegen des kleinen Fülldruckes sehr lang, besonders wenn man die Kondensation bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes vornahm, und zweitens war das erhaltene Kondensat von lockerer, schneeiger Beschaffenheit, so daß man nicht leicht eine genügende Menge kondensieren konnte. Daher ist auch die Streuung der Meßpunkte bei dieser Meßreihe etwas größer als bei den übrigen Meßreihen.

### Versuchsergebnisse.

Die Meßresultate sind in Tabelle 1 angeführt. Die Meßreihe stellt eine Standardmessung dar. Das Kohlenoxyd wurde direkt in Flüssigkeit kondensiert, dann bis etwa 52° abs. abgekühlt und

Tabelle 1. Molwärme des Kohlenoxyds.

Reihe I: 0·1752 Mole. Reihe II: 0·0703 Mole.  
Reihe III: 0·1373 Mole. Reihe IV: 0·1170 Mole.

<i>R</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>C</i>
IV	54·22	11·58	II	65·07	12·10
I	54·41	11·78	III	65·68	12·31
II	55·67	11·74	III	66·41	12·29
IV	56·37	12·31	III	66·43	12·36
I	56·83	12·64	Schmelzpunkt bei 68·10° abs.		
II	56·86	12·55			
II	58·33	13·30	III	70·93	14·32
IV	58·51	13·45	I	71·21	14·40
I	59·24	13·73	II	72·12	14·20
Umwandlungspunkt bei 61·49			IV	72·24	14·30
			III	73·58	14·34
III	63·26	12·06	I	73·59	14·35
III	63·60	12·12	IV	73·80	14·39
III	64·06	12·14	II	74·38	14·43
I	64·15	12·09	I	75·51	14·40
VI	64·26	12·00	III	75·81	14·35

spezifische Wärme bis etwa  $75^{\circ}$  abs. gemessen. Zugleich wurden auch Umwandlungs- und die Schmelzwärme gemessen. Dieselben sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Umwandlungs- bzw. Schmelzwärme des Kohlenoxyds in cal./Mol.

I	151.1	} Umwandlungswärme.
II	150.3	
IV	151.3	
I	201.2	} Schmelzwärme.
II	200.8	
III	201.3	
IV	200.4	

Bei der Meßreihe II wurde das Kohlenoxyd bei einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes und zwar bei etwa  $60.3^{\circ}$  abs. und bei einem Druck von etwa 20 mm Hg einkondensiert. Die Kondensation dauerte etwa 11 Stunden. Es wurden die spezifische Wärme und die Umwandlungs- und Schmelzwärme gemessen.

Bei der Meßreihe III wurde bei einer Temperatur, welche zwischen dem Umwandlungs- und dem Schmelzpunkt liegt, kondensiert und zwar dicht unterhalb des Schmelzpunktes (etwa  $67^{\circ}$  abs. und 20 mm Hg Kondensationsdruck). Dann wurde bis zum Umwandlungspunkt abgekühlt und die spezifische Wärme der zwischen  $61.5^{\circ}$  und  $68^{\circ}$  abs. stabilen Modifikation und die Schmelzwärme gemessen. Die Kondensation hatte 7 Stunden gedauert. Die spezifische Wärme zwischen  $61.5^{\circ}$  abs. und  $68^{\circ}$  abs. wurde dabei einige Male nachgemessen.

Bei der IV. Meßreihe wurde in derselben Weise wie bei der Meßreihe III kondensiert, aber unterhalb des Umwandlungspunktes abgekühlt und die spezifische Wärme, die Umwandlungs- und die Schmelzwärme gemessen.

Die Meßresultate sind in Fig. 3 graphisch dargestellt worden. Wie aus der Figur ersichtlich, ist kein merklicher Unterschied zwischen den Werten der verschiedenen Meßreihen vorhanden. Die Streuung der Meßpunkte liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Die absoluten Werte stimmen gut mit den von CLUSIUS und TESKE<sup>1)</sup> und von CLAYTON und GIAUQUE<sup>2)</sup> gemessenen Werten überein. Dasselbe gilt auch für die Umwandlungs- bzw. Schmelzwärme.

Der obige Befund kann auf folgendes zurückgeführt werden. Der Energieunterschied  $4E$  (pro Molekül) zwischen dem geordneten und

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS und W. TESKE, loc. cit.    <sup>2)</sup> J. O. CLAYTON und W. F. GIAUQUE, loc. cit.

dem ungeordneten Zustand bezüglich der  $CO$ -Richtungen ist in der Umgebung des Umwandlungs- bzw. Schmelzpunktes beträchtlich kleiner als  $kT$ , so daß die Einstellung der Ordnung bei diesen Temperaturen überhaupt nicht möglich ist. Leider ist es zur Zeit nicht möglich, den Energieunterschied  $\Delta E$  theoretisch genauer zu bestimmen.

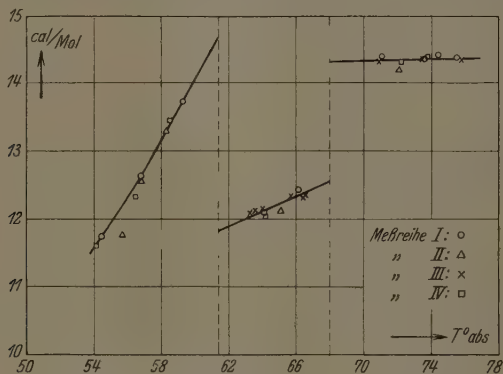


Fig. 3.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß in dem betreffenden Temperaturgebiet  $\Delta E$  zwar von der Größenordnung von  $kT$  ist, die Einstellung der Ordnung aber durch einen hohen Potentialberg, welcher die beiden Zustände trennt, gehindert wird. Das Ergebnis, daß auch durch ganz langsames Aufbauen des Kristalls aus der Gasphase der Ordnungszustand nicht beeinflusst wird, macht diese letztere Erklärungsmöglichkeit weniger wahrscheinlich. Es ist immerhin bemerkenswert, daß bei noch so verschiedener Ausführung der Versuche die Entropiedifferenz von 1.1 Clausius immer wieder gefunden wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Gastfreundschaft und für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, aussprechen.

Der ALEXANDER-V.-HUMBOLDT-Stiftung bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

# Röntgenographische Untersuchung im System $Ni-P^1$ .

Von

H. Nowotny und E. Henglein.

(Eingegangen am 7. 6. 38.)

Auf der  $Ni$ -reichen Seite bestehen zunächst die zu  $Me_3P(S_4^2)$  und  $Me_2P(D_3^2)$  Systeme  $Fe-P$ ,  $Mn-P$  isomorphen Phasen. Daneben kommen beim  $Ni$  außerdem noch zwei andere Phasen vor,  $Ni_3P_2$  und eine, deren Zusammensetzung  $(P_3)$  entspräche und die vermutlich ein kubisch raumzentriertes Gitter besitzt.

1. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von verformigem Nickel und rotem Phosphor wie bei  $Mn-P^2$ ) hergestellt und analysiert<sup>3)</sup>. Um die Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen, wurden die Proben sehr langsam abgekühlt, und die dabei tretenden Phasen durch Pulveraufnahmen (Eichsubstanz  $NaCl$ ) gewöhnlicher Temperatur festgelegt, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Zusammensetzung, quadratische Form und Dichte der Legierungen.

Nr.	Atom-% $P$	Phase	$Q = 10^3 \cdot \sin^2 \theta$ für $Fe K$ -Strahlung	Dichte gef.
1	14·8	$Ni-Ni_3P$	$\left\{ \begin{array}{l} 75·6_5^4) (\hbar^2 + k^2 + l^2) \\ 11·7_5 (\hbar^2 + k^2) + 48·5_5 l^2 \end{array} \right\}$	8·7
2	22·3	$Ni_3P$	$11·7_5 (\hbar^2 + k^2) + 48·5_5 l^2$	7·9
3	27·2	$Ni_3P$ + wenig $Ni_5P_2$	$11·7_5 (\hbar^2 + k^2) + 48·5_5 l^2$	7·6
4	28·0	$Ni_5P_2$	—	—
5	30·3	$(Ni_7P_3)$	$12·5_5 (\hbar^2 + k^2 + l^2)$	7·4
6	31·0	$(Ni_7P_3) + Ni_2P$	$\left\{ \begin{array}{l} 12·5_5 (\hbar^2 + k^2 + l^2) \\ 36·4 (\hbar^2 + k^2 + \hbar k) + 82·7 l^2 \end{array} \right\}$	—
7	34·2	$Ni_2P$	$36·4 (\hbar^2 + k^2 + \hbar k) + 82·7 l^2$	7·2

<sup>1)</sup> Vgl. Referat Z. angew. Ch. 51 (1938) 191. <sup>2)</sup> O. ÅRSTAD und H. NOWOTNY, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 356. <sup>3)</sup> Die Probe wird in konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von konzentriertem  $HNO_3$  gelöst. Das  $Ni$  wird TSCHUGAJEWS Reagenz gefällt und bestimmt. <sup>4)</sup> Entspricht der Gitterkonstanten von reinem  $Ni$ ;  $a_{Ni} = 3·517 \text{ Å}$ .

Neben zahlreichen Untersuchungen über Nickelposphide mehr präparativer Art, nach denen insbesondere durch SCHOLDER<sup>1)</sup> die Existenz von  $Ni_5P_2$  und  $Ni_2P$  als gesichert nachgewiesen ist, liegt auch eine thermische Analyse bis 36 Atom-%  $P$  von KONSTANTINOW<sup>2)</sup> vor. Eine vor kurzem erschienene Arbeit von W. BILTZ und H. HEIMBRECHT<sup>3)</sup> über Nickelposphide beschäftigt sich vorwiegend mit der Feststellung der phosphorreichen Verbindungen. Die Dichten von Tabelle 1 weichen von den dort angegebenen Werten wenig ab. Das Ergebnis aus Tabelle 1 steht bezüglich der Phasen  $Ni_5P_2$  und  $Ni_2P$  in vollkommener Übereinstimmung mit dem angegebenen Zustandsdiagramm, und lediglich das Gebiet von 29 bis 31 Atom-%  $P$  zeigt eine Abweichung, indem eine neue Phase ( $Ni_{7-8}P_3$ ) auftritt. Die Homogenitätsbereiche von  $Ni$ ,  $Ni_3P$  und  $Ni_2P$  sind sehr schmal. Eine genaue Angabe ist wegen des geringen Radienunterschiedes der beiden Komponenten schwierig.

2. Die Phase  $Ni_2P$ <sup>4)</sup>. Es gelang diese in Form dünner Nadeln mit gut ausgebildeten Prismenflächen, die untereinander einen Winkel von  $120^\circ$  einschließen, darzustellen. Sie haben im Gegensatz zu den  $P$ -ärmeren Legierungen einen sehr schwachen metallischen Glanz; Ferromagnetismus konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Drehkristallaufnahme einer solchen Nadel um  $[0001]$  (Nadelachse) bestätigt den bereits aus der Pulveraufnahme<sup>5)</sup> berechneten hexagonalen Elementarkörper:  $a = 5.85_0 \text{ \AA}$ ;  $c = 3.36_5$ ;  $c/a = 0.57_5$ ;  $Z = 3$ ; Dichte<sub>ber.</sub> = 7.37. Sie stimmt mit den DK-Aufnahmen von  $Fe_2P$  und  $Mn_2P$ , wegen des fast gleichen Streuvermögens von  $Mn$ ,  $Fe$  und  $Ni$  völlig überein. Aus einer LAUE-Aufnahme  $\perp [0001]$  ergab sich die LAUE-Symmetrie  $D_{3d}$ , während HÄGG<sup>6)</sup> an  $Fe_2P$   $D_{3h}$  fand. Aus diesem Grunde wurde auch die LAUE-Symmetrie an der mit  $Ni_2P$  isomorphen  $Mn_2P$  bestimmt, die ebenso dreizählige Symmetrie zeigte. Diese führt bei Berücksichtigung der beobachteten Reflexe zu den charakteristischen Raumgruppen  $D_3^{1,2}$ .  $D_3^2$  ist eine Untergruppe von  $D_{3h}^3$ , die für  $D_{6h}$  als charakteristisches Raumsystem angesehen wurde. Die Parameterbestimmung von  $Fe_2P$  nach

<sup>1)</sup> R. SCHOLDER, Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931) 329; **232** (1937) 1.

<sup>2)</sup> N. KONSTANTINOW, Z. anorg. allg. Chem. **60** (1908) 405. <sup>3)</sup> W. BILTZ und

M. HEIMBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 132. <sup>4)</sup> STRUVE, Bull. Acad.

Petersburg **1** (1860) 468. <sup>5)</sup> Das bei BILTZ und HEIMBRECHT wiedergegebene

Diagramm ist mit unserem identisch. <sup>6)</sup> G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci.

Upsaliensis (4) **7** (1934) Nr. 1.



HENDRICKS<sup>1)</sup> zeigt, daß eine 6-zählige Symmetrie nur für die  $Fe$ -Atome, aber nicht für die  $P$ -Atome erfüllt ist, und er findet die beste Übereinstimmung mit den auftretenden Intensitäten für  $D_3^2$  in den Schichtlagen (e) und (f) für  $Fe$  und (b) und (d) für  $P$ . Mit den für  $Fe_2P$  geltenden Parametern  $x_{FeI} = -0.26$ ;  $x_{FeII} = 0.40$ ;  $z_P = 1/8$  ergibt sich für  $Ni_2P$  befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten.

Tabelle 2. Pulveraufnahme<sup>2)</sup> von  $Ni_2P$  mit  $FeK$ -Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität gef.	Intensität ber.
(1 1 1)	191.5	191.7	s.st	40
(2 0 1)	228.6	228.3	st	13
(1 2 0)	254.5	254.9	st	12
(3 0 0) } (0 0 2) }	327.4	{ 327.6 } { 330.8 }	mst	9
(1 2 1)	335.6	337.6	s	5
(3 1 0)	475.0	473.6	s	3.4
(3 1 1)	557.0	556.2	s	2.5
(2 1 2)	586.8	586.0	m	10
(3 0 2)	656.0	658.5	m	7.8
(2 3 1)	772.9	774.7	st	14
(1 3 2)	803.7	804.0	s	6.8

3. Die  $Ni$ -reicheren Phosphide ( $Ni_7P_3$ ) und  $Ni_5P_2$ <sup>3)</sup> lassen einen nur schwachen Ferromagnetismus erkennen. Die Debyogramme der beiden sind ziemlich ähnlich, so daß diese möglicherweise homogen ineinander übergehen. Es war bis jetzt nicht möglich, brauchbare Einkristalle zu züchten, um diese Phasen näher analysieren zu können. Die Pulveraufnahme von ( $Ni_7P_3$ ) ist in Tabelle 3 angeführt. Sie läßt sich gut durch die in Tabelle 1 angegebene quadratische Form darstellen, wobei bemerkt wird, daß einige allerdings sehr schwache Linien Verdopplung der kubischen Zelle oder einer bzw. zweier Kanten, entsprechend einer tetragonalen (pseudokubischen) Zelle, verlangen würden.

<sup>1)</sup> S. B. HENDRICKS und P. R. KOSTING, Z. Kristallogr. (A) **74** (1930) 511. Die Interferenzen mit kleinen Intensitäten wurden nicht in die Tabelle aufgenommen. <sup>3)</sup> PELLETIER, Ann. Chim. Physique (1) **13** 113.

Tabelle 3. Pulveraufnahme von ( $Ni_7P_3$ ) mit  $FeK$ -Strahlung.

Nr.	Intensität gesch.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Index
1	ss	102	100·4	(2 2 0)
2	ss	126	125·5	(3 1 0)
3	s	174	174·7	(3 2 1)
4	d, ms	204 <sup>1)</sup>	200·8	(4 0 0)
5	s	226·2 <sup>1)</sup>	225·9	(3 3 0)
6	ms	252·3	252·0	(4 2 0)
7	mst	274·0	276·1	(3 3 2)
8	ss	328·2	326·4	(5 1 0)
9	ss	351·3	—	—
10	sss	401·2	401·6	(4 4 0)
11	sss	505·0	502·0	(6 2 0)
12	s	576	577·2	(6 3 1)
13	s	629	627·3	(5 5 0)
14	m	651	652·5	(6 4 0)
15	s	729	728·0	(7 3 0)
16	mst	774	778·0	(7 3 2)
17	s	802	803·0	(8 0 0)
18	m	832	828·2	(8 1 1)

Die daraus berechnete Gitterkonstante beträgt:  $a_{ic} = 8'63_0$ . Unter Zugrundelegung von  $Ni_7P_3$  ergäbe sich eine Dichte von 7,2 für 6 Moleküle im Elementarkörper, die merklich hoch liegt, ab doch zwischen den Dichten von  $Ni_2P$  und  $Ni_3P$ . Nimmt man eine Verbindung  $Ni_5P_2$  an, so käme man auf zu niedrige Dichten<sup>2)</sup>. Es wären demnach in dieser raumzentrierten Zelle 42  $Ni$ - und 18  $P$ -Atome unterzubringen.

4. Die Phase  $Ni_3P^3$ ) konnte bereits auf Grund der Pulveraufnahme, quadratischer Form und Intensitäten als isomorph zu  $Fe_3P$  und  $Mn_3P$  erkannt werden<sup>4)</sup>. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Zelle errechnen sich aus Tabelle 1 zu:  $a = 8'91_6 \text{ \AA}$  und  $c = 4'38_9$ . Mit der experimentell gefundenen Dichte ergibt sich für die Zahl der Moleküle  $8'07 \approx 8$ . Das Auslöschungsgesetz:  $hkl$  nur mit  $h+k-l = 2n$  ist wie bei  $Fe_3P$  bzw.  $Mn_3P$  erfüllt, und damit kommt die wahrscheinlichste Raumgruppe  $S_4^2$  in Betracht.

<sup>1)</sup> Koinzidenz mit  $\beta$ -Linie. <sup>2)</sup> Vgl. auch F. HALLA, Z. Elektrochem. 3 (1937) 558 und Z. physik. Chem. <sup>3)</sup> N. KONSTANTINOW, loc. cit. <sup>4)</sup> Eine genaue Auswertung und Gegenüberstellung bei O. ÅRSTAD (Diplomarbeit, Karlsruhe 1938).

# Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen *Mn—Bi, Co—Sb, Ni—Sb.*

Von

U. Fürst und F. Halla.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 38.)

Ein früher angegebenes Stabilitätskriterium wird erweitert, seine Verwendbarkeit neben und an Stelle raumchemischer Betrachtungen zur röntgenographischen Kontrolle von Phasendiagrammen gezeigt. Im System *Mn—Bi* ergeben sich  $Mn_2Bi$  und  $MnBi_2$  als wahrscheinliche Phasen, im System *Co—Sb* wurde die Markasitstruktur der Phase  $CoSb_2$  festgestellt. Im System *Ni—Sb* besteht statt der Phase  $NiSb$  eine Interstitiallösung von *Ni* in  $Ni_3Sb$ . Von den beiden Möglichkeiten  $2Sb_3$  oder  $NiSb_2$  entspricht die letztere den Tatsachen.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung systematischer Untersuchungen von Zweistoffsystemen (1), die das Mangan und die Manganiden mit den *B*-Elementen der großen Perioden bilden. Sie soll ferner ein Beitrag sein zur Anwendung eines Stabilitätskriteriums, das der eine von uns (2) angegeben hat. Da es offensichtlich mißverstanden wurde<sup>1)</sup>, sei es hier nochmals auseinandergesetzt.

Der ganz triviale Inhalt des Kriteriums wird vielleicht deutlicher, wenn wir zunächst von seiner Umkehrung ausgehen. Wir wollen annehmen, wir hätten das Pulverdiagramm einer Phase aus den Komponenten *X* und *Y* indiziert und damit die Abmessungen des Elementarkörpers (Volum *V*) gewonnen, ohne daß uns die stöchiometrische Zusammensetzung  $X_m Y_n$  und die Anzahl *Z* der Molekeln dieser Verbindung je Elementarkörper bekannt sei. Wir können dann für verschiedene Zusammensetzungen (bei festgehaltener Zusammensetzung und verändertem *Z*) nach der Formel

$$V \cdot \rho = Z \cdot M/L \quad (1)$$

die (röntgenographischen) Dichten  $\rho$  berechnen (*M* ist das Molekulargewicht von  $X_m Y_n$ , *L* die LOSCHMIDTSche Zahl).

<sup>1)</sup> Zumindest im Zentralblattreferat (II) 1937, 2491, durch dessen Stilisierung die Richtigkeit der Überlegung in Zweifel gezogen wird, ohne daß dies näher bemerkt wurde.

Als unwahrscheinlich können wir alle jene Fälle ausschließen, in denen die so berechneten Dichten weit über der Dichte der größten Komponente liegen. Verbindungsbildung in metallischen Systemen ist immer mit Kontraktion verbunden, doch dürfte (Beispiel  $FeS_2$ ) eine solche Überschreitung 7% kaum übersteigen (2).

Die Anwendung dieser Schlußweise auf Stabilitätsbetrachtungen ist dagegen folgende: es seien für einige Glieder einer isomorphen Reihe desselben Formeltyps (etwa  $MnSb$ ,  $FeSb$ ,  $CoSb$ ,  $NiSb$ ) die  $V$ -Werte bekannt; wir können uns fragen, ob auch die Verbindung  $CuSb$  in dem gleichen Gitter auftreten kann. Zu diesem Zwecke extrapolieren wir, wie dies in Tabelle 1 von (2) geschehen ist, zur größeren Sicherheit halber mit und ohne Rücksichtnahme auf etwaige diskontinuierliche Änderungen (Manganidenkontraktion), den  $V$ -Wert für diese Verbindung und berechnen daraus den Dichtewert, den wir im vorliegenden Falle als zu hoch ausscheiden können.  $CuSb$  wird also im  $NiAs$ -Gitter nicht auftreten können. Das bedeutet natürlich zunächst keine Aussage darüber, ob die Verbindung nicht in einem andern Gitter existenzfähig sei.

Nun zeigt Tabelle 1 in (2), in der die Anwendbarkeit des Kriteriums geprüft ist, daß eine Verbindung, die durch das Kriterium ausgeschlossen ist, auch im Phasendiagramm nicht auftritt. Diese gegenüber der ursprünglichen Fassung erweiterte Gültigkeitsanspruch wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß polymorphe Umwandlungen in intermetallischen Phasen im allgemeinen nur mit geringen Volumänderungen verknüpft sind. Das Auftreten der fraglichen Verbindung in einem andern Gitter würde nun nichts anderes als einen Polymorphiefall darstellen, der aber — da eine Änderung der Dichte nicht stattgefunden hat — auf Grund derselben Überlegungen auszuschließen ist wie die Existenz der ersten Modifikation.

Dagegen muß eine auf Grund des Kriteriums mögliche Verbindung in der Natur nicht unbedingt existieren. Das Kriterium ist eben nicht umkehrbar.

Im Sinne der raumchemischen Betrachtungen von W. BILZ erschien es natürlich wünschenswert, als Prüfstein statt der Dichte Voluminkremente einzuführen, so daß aus der Abweichung des aus ihnen berechneten Molvolumens von dem auf obige Weise interpolierten oder extrapolierten Werte auf Nichtexistenz geschlossen werden könnte.

Gerade bei den von uns untersuchten Phasen aus  $T$ - und  $B$ -menten versagt jedoch dieser Weg.

Zu den Inkrementen gelangen W. BILTZ und seine Schule entweder a) „voraussetzungslos“, d. h. die Werte werden aus den Molumina verschiedener Verbindungen derselben Komponenten rein ebraisch berechnet; oder b) indem das Inkrement der  $T$ -Komente mit deren Atomvolum im elementaren Zustand gleichgez wird.

Die nach a) erhaltenen Inkremente wären für den in Rede henden Zweck geeignet, würden sie sich nicht als stark abhängig der gerade ausgewerteten Kombination zweier Verbindungen weisen.

Um dies an Hand des verfügbaren Materials zu zeigen, sind in umstehenden Tabelle 1 die Inkremente für die Verbindungen Manganiden mit  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$  ausgerechnet. Dabei wurden die den Berechnungsarten a) und b) nicht streng und konsequent ausandergehalten, sondern gelegentlich auch kombiniert, was ja keine reingenommenheit bedeutet, da die Werte auf diese Weise eher geglichen werden. Zur Verwendung gelangten teils die Daten in „Raumchemie“ von W. BILTZ (im Nachstehenden als „R.“ berechnet), teils die in Tabelle 1 von (2) gesammelten Daten („H.“). fferenzen zwischen beiden Zusammenstellungen ergaben sich in izelnen Fällen; der verwendete Wert ist dann angegeben. Die erte sind die für Zimmertemperatur geltenden, ohne Korrektion.

Wie man aus Tabelle 1a und 1b ersieht, sind sowohl bei den tallen als auch bei den Metalloiden (hier noch in viel ausgeprägterem ße) Abweichungen der Inkremente voneinander bzw. vom Atomolum vorhanden, und zwar — bei den Metallen — sowohl in positiver auch in negativer Richtung. Aus dem Vorzeichen der Abweichung ßt sich daher kein Schluß auf die Stabilität ziehen. Ebenso wenig aber die Größe der Abweichung zur Beurteilung geeignet, da man en zulässigen Höchstwert nicht anzugeben vermag.

Bei den Metalloiden steht jedenfalls fest, daß die Inkremente ts kleiner sind als die Atomvolumina. Man könnte also den Weg b) ühlen und verlangen, daß die so erhaltenen Metalloidinkremente iner als die Atomvolumina bleiben. In Tabelle 2 ist dies für die - und  $Sb$ -Verbindungen durchgeführt, von denen  $CuSb$ ,  $Co_2As$ ,  $As_2As$  und  $Cu_2As$  durch das Kriterium — in Übereinstimmung mit r Erfahrung — als nicht existent vorausgesetzt werden.

Tabelle 1a. Inkremente der Manganiden in Bindung an *P*, *As*, *Sb*.

Inkrement von	Metall gebunden an			<i>MV<sub>e</sub></i>
	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	
<i>Mn</i>	(7·35) <sup>1)</sup>	7·15 <sup>6)</sup>	7·95 <sup>11)</sup>	7·35
<i>Fe</i>	4·6—7·13 <sup>2)</sup>	6·8±0·37)	7·6±1·1 <sup>12)</sup>	7·10
	Mittel 6·3			
<i>Co</i>	(6·63) <sup>3)</sup>	(6·63) <sup>8)</sup>	(6·63) <sup>13)</sup>	6·63
<i>Ni</i>	6·6±0·5 <sup>4)</sup>	(6·60) <sup>9)</sup>	(6·60) <sup>14)</sup>	6·60
<i>Cu</i>	6·4 <sup>5)</sup>	7·4±0·5	6·6—0·5 <sup>15)</sup>	7·12

Tabelle 1b. Metalloidinkremente in Verbindungen der Manganide

Inkrement von	Metalloid gebunden an					<i>MV<sub>e</sub></i>
	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	
<i>P</i>	8·8—9·2 <sup>16)</sup> Mittel 7·5 <sup>1)</sup>	7·9±1·5 <sup>2)</sup>	7·2 <sup>3)</sup>	9·8±0·3 <sup>4)</sup>	11·8 <sup>5)</sup>	13
<i>As</i>	12·5 <sup>6)</sup>	9·9±0·8 <sup>7)</sup>	9·7 <sup>8)</sup>	10·6 <sup>9)</sup>	11·5 <sup>10)</sup>	13
<i>Sb</i>	17·7 <sup>11)</sup>	14·0 <sup>12)</sup>	13·8 <sup>13)</sup>	14·7±0·5 <sup>14)</sup>	15·7±2·0	18

Tabelle 2. Molvolumina einer Verbindung und die daraus nach b berechneten Metalloidinkremente.

Die extrapolierten Molvolumina der nichtexistierenden Verbindungen sind geklammerter. Da die Manganidenkontraktion beim *Cu* aufhört, wird die Extrapolation ungeändert. Es wurden daher die beiden Extremfälle in Betracht gezogen: 1. das Molvolumen ist gleich dem der *Co*-Verbindung, 2. es ist gleich dem der *Mn*-Verbindung (unter dem Einsetzen der Kontraktion). Da sich die letztere nur auf den elektropositiven Bestandteil erstreckt, ist die Toleranz in letzterem Falle mehr als hinreichend.

Formel	Molvolum gef. bzw. geschätzt	Inkrement des Metalloids hieraus nach b berechnet	Atomvolum des Metalloids
<i>MnSb</i>	25·65	18·30	18·22
<i>FeSb</i>	22·7	15·6	
<i>CoSb</i>	20·3 <sub>5</sub>	13·72	
<i>NiSb</i>	20·6	14·0	
<i>CuSb</i>	(20·6)	13·5	
	(25·6 <sub>5</sub> )	18·5	
<i>Mn<sub>2</sub>As</i>	26·8	12·1	
<i>Fe<sub>2</sub>As</i>	23·8	9·6	
<i>Co<sub>2</sub>As</i>	(22·2)	8·7	
<i>Ni<sub>2</sub>As</i>	(22)	8·8	

<sup>1)</sup> *MnP* [H.]. <sup>2)</sup> *Fe<sub>3</sub>P* [R., H.]; *FeP<sub>2</sub>* BUERGER, MEISEL; *FeP* [H.], *Fe*=7·10. <sup>3)</sup> *CoP* [H.]. <sup>4)</sup> *Ni<sub>2</sub>P*, *NiP<sub>2</sub>*, *NiP<sub>3</sub>* [R.]. <sup>5)</sup> *Cu<sub>3</sub>P*, *CuP<sub>2</sub>* [R.]. <sup>6)</sup> *MnAs*, *Mn<sub>2</sub>As* [H.]. <sup>7)</sup> *FeAs*, *Fe<sub>2</sub>As* [R., H.]; *FeAs<sub>2</sub>* BUERGER. <sup>8)</sup> *Co<sub>3</sub>As*, *CoAs<sub>2</sub>* [R.], *Co*=16·35 [H.]. <sup>9)</sup> *NiAs* [R.]. <sup>10)</sup> *Cu<sub>3</sub>As*, *Cu<sub>5</sub>As<sub>2</sub>* [R.], *Cu*=7·12. <sup>11)</sup> *Mn<sub>2</sub>Sb* [R., H.]; *Mn<sub>2</sub>Sb* [H.]. <sup>12)</sup> *FeSb* 22·7 [H.]; *FeSb<sub>2</sub>* [R.]. <sup>13)</sup> *CoSb* [R.]. <sup>14)</sup> *NiSb* [R.]. <sup>15)</sup> *Cu<sub>3</sub>Sb*, *Cu<sub>2</sub>Sb* [R.]; *Cu*=7·1. <sup>16)</sup> BILTZ, WIECHMANN, MEISEL.



Man könnte nun versucht sein, auf Nichtexistenz dann zu schließen, wenn beim Metalloid das Inkrement das Atomvolum übersteigt. Das scheint beim  $CuSb$  der Fall zu sein; aber einerseits ist dessen Molvolum sicher überschätzt, also der für das Inkrement erhaltene Wert sicher zu hoch; andererseits liegt dieses Verhalten auch beim  $MnSb$  vor, ohne daß diese Verbindung ein Anzeichen von Instabilität zeigte.

Die Inkremente leisten also bei dieser Klasse von Verbindungen nicht dasselbe wie die Dichten.

### Experimenteller Teil.

Die Legierungen wurden unter Luftabschluß aus eingewogenen Schmelzungen der Komponenten im geschlossenen Quarzrohr erschmolzen<sup>1)</sup> und mittels Wasser abgeschreckt. Dieses Verfahren versteht sich nur bei den  $Mn-Bi$ -Legierungen; hier sprangen die Quarzrohre, da sie von den Oxyden des  $Bi$  angegriffen waren. Daher wurde im ersten Tiegel unter einer Salzdecke geschmolzen und die Legierung in Wasser abgeschreckt.

Gelegentlich war zur Prüfung der Stabilität einer Probe Tempern innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls erforderlich. Unterhalb  $700^{\circ}C$  geschah dies in zugeschmolzenen Röhren aus Supremaxglas, oberhalb  $700^{\circ}C$  im Quarzrohr.

Einkristalle konnten in keinem Falle erhalten werden.

### I. Das System $Mn-Bi$ .

Die Analyse der Legierungen vollzog sich folgender Weise: Nach Auflösen in Königswasser wurde zur Zerstörung der  $HNO_3$  mehrmals mit  $HCl$  eingedampft, mit Wasser verdünnt und das  $BiOCl$  im Sintergel abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde das  $Mn$  als Phosphat bestimmt.

#### 1. Die X-Phase.

Mit einer später zu erörternden Ausnahme treten in den Röntgenogrammen der Legierungen zwischen 76.6 und 94.3 Gew.-%  $Bi$ , d. i. etwa zwischen  $MnBi$  und  $MnBi_2$  neben den Linien des  $Bi$ , die stets vorhanden waren, und neben den gelegentlich vorhandenen Linien des  $\beta$ - $Mn$  die Linien einer neuen Phase X auf, gleichgültig, ob die Probe nur abgeschreckt oder nach dem Abschrecken auf 400, 500

<sup>1)</sup> Der Luftinhalt der letzteren war durch die Erwärmung beim Zuschmelzen ein erträgliches Maß verringert.

oder 550° C angelassen war. Diese Phase ist die einzige ferromagnetische des ganzen Systems.

Beim Tempern aller dieser Legierungen bei 400° C nahm die Intensität der X-Linien, also die vorhandene Menge dieser Phase, ab.

Ein Hinweis auf ihre Zusammensetzung ergibt sich durch die Auswertung der Röntgendiagramme, in denen natürlich zuerst die Linien der fremden Phasen ausgesiebt werden müssen. Tabelle 3 gibt die Werte als Mittel aus 7 Diagrammen, die sich über den ganzen Konzentrationsbereich verteilen.

Tabelle 3. Pulverdiagramm der X-Phase.

Index	002	200	202	030	203	230	240
Intensität	st	m	m	s	sss	m	m
$\sin^2 \theta$ gef.	93·9 <sub>5</sub>	201·3 <sub>8</sub>	296·0 <sub>5</sub>	304·9 <sub>7</sub>	411·4	505·7	571·4
$\sin^2 \theta$ ber.	94·0	201·4	295·4	305·9	412·5	507·3	574·0

Index	214	321	105	042	313	233	033
Intensität	s	s	ss	ms	ss	m	m
$\sin^2 \theta$ gef.	608·2		646·3 <sub>8</sub>		702·9 <sub>8</sub>	719·7	919·4
$\sin^2 \theta$ ber.	611·4	613·0	637·8	638·0	699·0	718·8	915·0

Die Abweichungen in den einzelnen Diagrammen von dem in der Tabelle angeführten Mittelwert sind gangfrei, der Homogenitätsbereich der X-Phase ist daher sehr eng. Die berechneten Werte für  $\sin^2 \theta$  gehorchen der quadratischen Form

$$10^3 \sin^2 \theta = 50 \cdot 3_9 h^2 + 33 \cdot 9_9 k^2 + 23 \cdot 5_0 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}\text{-Strahlung.}$$

Dies führt auf eine einfach-primitive rhombische Elementarzelle mit folgenden Abmessungen:

$$a = 4 \cdot 30_8 \text{ Å}, \quad b = 5 \cdot 24_5 \text{ Å}, \quad c = 6 \cdot 30_8 \text{ Å}; \quad V = 142 \cdot 5 \text{ Å}^3.$$

$$a:b:c = 0 \cdot 82_1 : 1 : 1 \cdot 12_0.$$

Da es nicht möglich war, die Phase rein darzustellen und ihre Dichte zu bestimmen, wurde versucht, der Reihe nach die Verbindungen  $Mn_5Bi_2$ ,  $Mn_2Bi$ ,  $Mn_3Bi_2$ ,  $MnBi$ ,  $Mn_2Bi_3$  und  $MnBi_2$  der eben erwähnten Betrachtungsweise zu unterwerfen und unmögliche Kombinationen auszuschließen. So bleiben schließlich zur Diskussion:

Formel	Anzahl der Moleküle je Zelle	Röntgenogr. Dichte
$Mn_2Bi_3$	1	8·35
$MnBi$	3	9·18
$Mn_2Bi$	2	7·38
$Mn_5Bi_2$	1	8·03

in besaß eine Probe mit 90·2 Gew.-%  $Bi$  die Dichte 8·95 (pyknometrisch). Sie zeigte nur die Linien von  $Bi$  und Phase  $X$ . Nimmt man sie demgemäß für eine Mischung dieser beiden Bestandteile und rechnet aus der Dichte des  $Bi$  und den obigen Dichtewerten eine mittlere Dichte, so erhält man für

$Mn_2Bi_3$ die Dichte 8·97	$Mn_2Bi$ die Dichte 9·24
$MnBi$ „ „ 9·73	$Mn_5Bi_2$ „ „ 9·27

wohl die Übereinstimmung der pyknometrischen und der röntgenographischen Dichte für  $Mn_2Bi_3$  erstaunlich gut ist, so stößt doch eine Elementarzelle mit nur einem Molekül, das noch dazu rhombische Symmetrie aufweisen müßte, auf Bedenken. Man wird daher die näher gut stimmende Zusammensetzung  $Mn_2Bi$  vorziehen.

## 2. Die Y-Phase.

Bei einer Legierung mit 90·2 Gew.-%  $Bi$ , die in abgeschrecktem Zustande nur die Linien der Phase  $X$  zeigte, traten bei 15stündigem Erhitzen auf 510° unter Verschwinden der  $X$ -Linien die Linien einer neuen Phase  $Y$  auf. Bei den  $Bi$ -ärmeren Legierungen konnte sie unter den gleichen Bedingungen nicht gefunden werden.

Die Vermessungsergebnisse für das Diagramm der  $Y$ -Phase sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4.  $Y$ -Phase, wahrscheinlich  $MnBi_2$ .  $FeK$ -Strahlung.

Intensität	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	$hkl_Y$	$hkl_{Bi}$	$hkl_X$
s	71·4	71·7	—	110 $\beta$	—
st	87·4	86·9	—	110	—
		87·7	111	—	—
ss	106·5	107·1	002 $\beta$	—	—
m	129·5	130·2	002	—	—
ss	144·0	144·0	201	—	—
s	167·4	166·5	—	211	—
s	181·3	181·1	—	$\bar{1}10$	—
sss	200·5	201·4	—	—	200
ss	220·4	219·8	220	—	—
m	242·5	240·8	—	210	—
m	266·8	268·0	—	200	—
s, d	307·0	307·5	311	—	—
m, d	348·8	347·6	—	220	—
		349·0	113	—	—
		350·5	222	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Intensität	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	$hkl_F$	$hkl_{Bi}$	$hkl$
s	369·8	365·1	—	$2\bar{1}1\beta$	—
m, d	422·6	419·9	—	$321$	—
ss	440·8	439·8	$400$	—	—
m	448·6	449·1	—	$2\bar{1}1$	—
s	530·5	528·7	—	$310$	—
s	548·0	543·3	—	$\bar{2}11$	—
		549·5	$420$	—	—
		550·2	$104$	—	—
m	723·9	724·4	—	$\bar{2}20$	—
		725·5	—	$433$	—
m	743·2	740·0	$224$	—	—
m	784·7	784·1	—	$3\bar{1}1$	—
		783·1	—	$411, 330$	—
st	814·7	811·3	—	$\bar{3}10, 3\bar{1}0$	—
s	847·3	847·1	—	$431$	—
m	878·5	880·0	$440$	—	—
m	890·3	890·9	—	$32\bar{1}$	—

Es bedeuten: st stark, m mittel, s schwach, ss sehr schwach, sss gerade nicht wahrnehmbar, d diffus.

Außer diesen Linien traten in einer stärker belichteten Aufnahme (die mit  $CuK$ -Strahlung erhalten war) noch die Linien (102), (310), (321), (303), (323) auf, sämtlich ss und sss.

Die quadratische Form, nach welcher die Linien in Tabelle 4 indiziert sind, lautet:

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 27 \cdot 4_8 (h^2 + k^2) + 32 \cdot 6_7 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}\text{-Strahlung.}$$

Dem entspricht eine tetragonale Zelle mit

$$a = b = 5 \cdot 83_3 \text{ \AA}, c = 5 \cdot 35_0 \text{ \AA}, c/a = 0 \cdot 917, V = 182 \cdot 1 \text{ \AA}^3.$$

Auch bei dieser Phase konnte die genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden (ebensowenig wie die Dichte, da die verfügbare Substanzmenge zu gering war), so daß in derselben Weise verfahren werden mußte, wie bei der  $X$ -Phase. Es bleiben dann nur:

Formel	Anzahl der Moleküle je Zelle	Röntgenogr. Dichte
$Mn_2Bi$	3	8·68
$MnBi_2$	2	8·54
$MnBi$	4	9·55

Die Dichte 9,55 ist unwahrscheinlich hoch. Gegen  $Mn_2Bi$  spricht Umstand, daß die  $Y$ -Phase beim Tempern von Proben mit weniger als 67 Atom-%  $Bi$  nicht auftritt.

Die wahrscheinlichste Verbindung ist daher  $MnBi_2$ <sup>1)</sup>.

Diese Ergebnisse gestatten, das bekannte Zustandsdiagramm dieses Systems (4) zu ergänzen, indem die beiden Phasen  $X$  und  $Y$  mehr als  $Mn_2Bi$  und  $MnBi_2$  eingetragen werden. Nimmt man an, daß die beiden Horizontalen bei 1040° und 597° den beiden eutektischen Umwandlungen und die bei 442° dem CURIE-Punkt der  $X$ -Phase entsprechen, so ergibt sich zwanglos das Diagramm

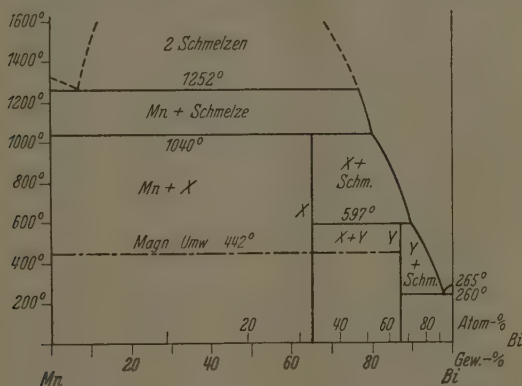


Fig. 1. Geändertes Zustandsschaubild des Systems  $Mn-Bi$ .

z. 1. das auch in Übereinstimmung mit dem metallographischen Fundament steht (3). Die Verlängerung der Horizontalen nach der Bi-Seite im alten Zustandsdiagramm ist zweifellos durch Inhomogenität der Legierungen (infolge der Mischungslücke) zu erklären:  $Mn$ -reichen Proben enthalten Partien großer  $Bi$ -Konzentration, denen Umwandlungen mit merklicher Wärmetönung auftreten.

## II. Das System $Co-Sb$ .

Laut Zustandsdiagramm (4) existieren hier zwei intermetallische Verbindungen,  $CoSb$  und  $CoSb_2$ , von denen die letztere bei 894° durch eutektische Reaktion zwischen  $CoSb$  und der Schmelze entsteht.

<sup>1)</sup> Daß es sich weder bei den Linien der  $X$ - noch bei denen der  $Y$ -Phase um die  $\alpha$ - $Mn$  oder  $\gamma$ - $Mn$  handelt, ergab sich schon aus der Unmöglichkeit, diese Linien eindeutig zu indizieren.

Fig. 2, das Schliffbild einer Legierung (Nr. 203) der ungefähren Zusammensetzung  $CoSb_2$ , zeigt den Verlauf dieser Reaktion sehr deutlich: innerhalb der einzelnen Kristallite gewahrt man die dunklen Kerne des noch unverwandten  $CoSb$ , umgeben von den aufgehellten Rändern des peritektisch gebildeten  $CoSb_2$ ; zwischen den Kristalliten liegt die erstarrte eutektische Schmelze. Bei der röntgenographischen

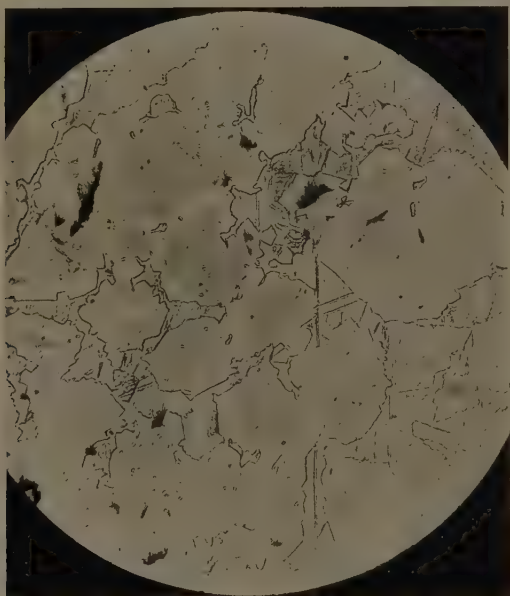


Fig. 2. Peritektische Umwandlung  $CoSb + \text{Schmelze} \rightarrow CoSb_2$ . Schliff, geätzt mit verdünnter Salzsäure. 260fach (Probe Nr. 203).

Untersuchung dieser Legierung waren jedoch die Linien des  $CoSb$  noch nicht sichtbar.

Die Analyse der Proben erfolgte durch Auflösen in Königswasser, mehrmaliges Eindampfen mit  $HCl$ , Fällung des  $Sb$  als  $Sb_2S_3$ , das im  $CO_2$ -Strom zerlegt und als  $Sb_2S_3$  gewogen wurde. Das  $Co$  im Filtrat wurde in alkalischer Lösung mittels  $H_2O_2$  oxydiert, das  $Ox$  in saurer Lösung durch  $J'$  reduziert und das freigemachte  $J$  mit Thiosulfat titriert.



Eine Übersicht der in diesem System untersuchten Zusammen-  
setzungen gibt die Tabelle 5.

belle 5. Zusammensetzung, Dichte und auftretende Phasen in ver-  
schiedenen *Co - Sb*-Legierungen.

Leg. Nr.	Atom-% <i>Sb</i>	Gew.-% <i>Sb</i>	Linien	Dichte	Behand- lung
206	0·0	0·0	$\alpha$ - <i>Co</i> , eine $\beta$ - <i>Co</i> -Linie	(8·6)	
207	31·3	48·3	<i>Co</i> und <i>CoSb</i>	—	A
201	40·7	58·6	<i>Co</i> und <i>CoSb</i>	8·42	A
203	66·5	80·4	<i>CoSb</i> und <i>Sb</i>	—	A
209	wie 203		<i>CoSb</i> , <i>CoSb</i> <sub>2</sub>	7·50	B
202	75·2	86·2	<i>CoSb</i> , etwas <i>CoSb</i> <sub>2</sub> , <i>Sb</i>	—	A
208	wie 202		<i>Co</i> , <i>CoSb</i> <sub>2</sub> , <i>CoSb</i>	—	B
204	75·8	86·7	<i>CoSb</i> , <i>Sb</i> , etwas <i>CoSb</i> <sub>2</sub>	—	A
205	100·0	100·0	<i>Sb</i>	(6·69)	

Behandlung: A - Geschmolzene Legierung in Wasser abgeschreckt. B - A-Legierung unterhalb der peritektischen Umwandlungstemperatur (zwischen 835° und 71½ Stunden getempert und in Wasser abgeschreckt.

### 1. Die Phase *CoSb*.

Die Linien dieser Phase, die fast in allen Diagrammen auftreten, lassen sich durch die quadratische Form

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 83 \cdot 4_2 (h^2 + hk + k^2) + 34 \cdot 8_1 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}\text{-Strahlung}$$

lizieren und geben in guter Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur (5) die hexagonale Zelle (*NiAs*-Struktur):

$$a = 3 \cdot 866 \text{ Å}, c = 5 \cdot 183 \text{ Å}, c/a = 1 \cdot 340_5.$$

Die Lage der Linien ist gegenüber Änderungen des *Sb*-Gehaltes der Legierung nicht empfindlich, der Homogenitätsbereich dieser Phase ist sehr klein (vgl. Nr. 207 mit 201, 202 in Tabelle 3!).

### 2. Die Phase *CoSb*<sub>2</sub>.

Wegen des höheren Gehaltes der getemperten Proben an dieser Phase wurden die Proben Nr. 208 und 209 der Tabelle 3, mit *NaCl* als Eichsubstanz gemischt, für die Pulveraufnahmen verwendet.

Die nach Aussieben der *CoSb*- und *Sb*-Linien verbleibenden Linien sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die meisten Linien sind sehr schwach und daher nicht mit der erforderlichen Genauigkeit vermessbar.

Tabelle 6. Linien des  $CoSb_2$  von Probe Nr. 208.  $FeK$ -Strahlung.

Intensität	$(h\ k\ l)$	$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.
ss	0 2 0	112·5	112·0
	1 0 1	113·6	
ss	0 1 2	122·6	118·9
s	0 2 1	135·5	134·7
ss	1 1 1	143·4	141·6
ss	1 0 2	181·9	181·8
sss	1 1 2	212·5	209·8
s	1 2 2	291·9	293·8
s	0 0 4	366·2	365·5
sss	2 1 1	414·0	414·3
s	0 4 0	447·7	448·0
s	1 1 4	486·0	482·0
	2 1 2		
sss	1 4 0	536·6	538·9
	0 4 2		
ss	1 0 5	657·8	659·1
m	1 1 5	686·5	687·1
m	0 5 1	723·1	722·7

Sie lassen sich durch die quadratische Form

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 90 \cdot 9_0 h^2 + 28 \cdot 0_0 k^2 + 22 \cdot 7_3 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}\text{-Strahlung}$$

indizieren, entsprechend einem rhombischen Elementarkörper des Markasittypus (5) (Raumgruppe  $V_h^{12}$ ); dessen Abmessungen sind:

$$a = 3 \cdot 20_8 \text{ Å}, b = 5 \cdot 78_0 \text{ Å}, c = 6 \cdot 41_5 \text{ Å}, a:b:c = 0 \cdot 55_5 : 1 : 1 \cdot 11_0.$$

Verdoppelt man in diesem Elementarkörper die  $a$ -Kante, so ergibt sich eine pseudotetragonale Zelle. Die Versuche, sie und die n gleicher Weise adaptierte Zelle des Markasits nach HÄGG (3) einer neuerlichen Raumgruppendifkussion zu unterwerfen, führten keinem Ergebnis. Das Achsenverhältnis, das beim Markasit etwas stärker vom Werte 2·00 abweicht, erreicht hier zufällig mit großer Annäherung diesen Wert, ohne daß aus dieser Tatsache weitere Konsequenzen gezogen werden könnten.

Die peritektische Reaktion führt hier trotz mehrstündiger Tempern zu keinem restlosen Umsatz.

Obwohl in den Zustandsdiagrammen magnetische Umwandlungspunkte beider intermetallischen Verbindungen eingezeichnet sind, war keine der hergestellten Legierungen merklich ferromagnetisch.

Einen Überblick über die Atomabstände in  $CoSb_2$  geben die Tabellen 7 und 8.

Tabelle 7. Abstände  $Co-Sb$  in  $CoSb_2$ .

$Co$ in $000 \dots$	$Sb$ in $0uv \dots$	$2.53 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+v \dots$	$2.61 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, -\frac{1}{2}+v \dots$	$2.61 \text{ \AA}$
$Co$ in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots$	$Sb$ in $0uv \dots$	$2.61 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v \dots$	$2.53 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v \dots$	$2.53 \text{ \AA}$

Das Mittel dieser Abstände ist  $2.58 \text{ \AA}$ , wenn die Gewichte bei Berechnung mit Rücksicht darauf gewählt werden, daß ein  $Co$ -Atom von vier  $Sb$ -Atomen im Abstand  $2.61 \text{ \AA}$  und von zweien im Abstand  $2.53 \text{ \AA}$  (an den Ecken eines verzerrten Oktaeders) umgeben ist.

Tabelle 8. Abstände  $Sb-Sb$  in  $CoSb_2$ .

$0uv \dots 0\bar{u}\bar{v} \dots$	$4.06 \text{ \AA}$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v \dots$	$3.59 \text{ \AA}$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v \dots$	$3.67 \text{ \AA}$
$0\bar{u}\bar{v} \dots 1\bar{u}\bar{v} \dots$	$3.21 \text{ \AA}$
$0uv \dots 1uv \dots$	$3.21 \text{ \AA}$

Der kürzeste Abstand  $Sb-Sb$  entspricht genau dem doppelten Radius ( $1.61 \text{ \AA}$ ) des metallisch gebundenen  $Sb$ -Atoms. Der  $Co-Sb$ -Abstand von  $2.58 \text{ \AA}$  ist gleich der Summe der Atomradien bei homöologer Bindung (nach HUGGINS-PAULING) unter Zugrundelegung der Koordinationszahlen 6 für  $Co$  und 4 für  $Sb$  ( $r_{Co} = 1.22$ ,  $r_{Sb} = 1.36 \text{ \AA}$ ) (6).

### III. Das System $Ni-Sb$ .

In diesem System existieren nach LOSSEW (4) fünf intermetallische Verbindungen:  $Ni_5Sb_2$  (polymorph als  $\beta$ - und  $\beta'$ -Phase),  $NiSb$  Phase,  $Ni_4Sb$  ( $\delta$ -Phase) und eine weitere Phase ( $\varepsilon$ ), deren Zusammensetzung er nicht ermitteln konnte. Er schrieb ihr die Formel  $Sb_3$  oder  $NiSb_2$  zu. Aus der Schmelze bilden sich nur die Phasen  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\varepsilon$  entstehen durch peritektische Umwandlungen bei  $10^\circ$  und  $616^\circ \text{ C}$ . Bekannt ist nach (5) nur die Struktur der an  $Sb$  reiche  $\gamma$ -Phase.

Ein Teil der Proben (301 bis 304) wurde in Magnesitiegeln erhitzt und im Ofen langsam abkühlen gelassen, die übrigen in Quarzröhrchen, wie oben beschrieben. Eine Wärmebehandlung erfolgt nach Einschmelzen der Proben in Quarz oder Supremaxglas.

Der Nickelgehalt wurde durch Fällen des  $Ni$  als Nickeldimethyloxim bestimmt, der  $Sb$ -Gehalt bei den nickelarmen Proben, die noch in siedender konzentrierter  $H_2SO_4(+K_2SO_4)$  lösten, nach

der GYÖRYSchen Bromatmethode. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9. Zusammensetzung, Dichte und Phasen in den untersuchten Legierungen des Systems  $Ni-Sb$ .

Probe Nr.	Gewichts-%	Atom-%	Abb. Nr.	Dichte pyknom.	Dichte röntg.	Linien der Phasen	Wärmebehandlung, Temperatur und Zeit des Tempern
305	0·0	0·0	3	—	(8·89 <sub>5</sub> )	$Ni$	—
303	38·3	23·0		9·37	8·98	$\delta$ , etwas $Ni$	—
308	wie 303			—	—	$\delta$ und $NiO^1$ )	303 bei 550° 5 Tage
307	51·3	33·7		—	—	$\beta$	—
310	wie 307			—	—	$\beta$	307 bei 550° 5 Tage
312	wie 307			—	—	$\beta$	307 bei 700° 24 Stunden
304	51·7	34·0	4	8·59	7·97	—	—
301	72·4	55·8		8·15	8·37	$\gamma$ ( $NiSb$ ), etwas $\epsilon$ ( $NiSb_2$ )	—
306	79·5	65·1		—	—	$\gamma$ , $\epsilon$ , $Sb$	—
309	wie 306			—	—	$\epsilon$ , etwas $\gamma$ und $Sb$	306 bei 550° 5 Tage
302	80·5	66·6	5	—	—	$\gamma$ , etwas $\epsilon$	—
311	wie 302			7, 6	8·55	$\epsilon$ , etwas $\gamma$ , $Sb$	302 bei 660° 4 Tage
205	100·0	100·0		—	(6·69)	$Sb$	—

### 1. Die $\gamma$ -Phase: $NiSb$ .

Das Pulverdiagramm dieser Phase konnte mit der quadratischen Form, die in der Literatur (5) für die  $Sb$ -reiche Seite des Homogenitätsbereiches angegeben ist, innerhalb der Fehlergrenzen indiziert werden. Sie besitzt  $NiAs$ -Struktur. Die Grenze des Bereiches an der  $Ni$ -reichen Seite wurde nicht untersucht. Das Schliffbild einer Legierung mit geringem  $Sb$ -Überschuß (zwischen den Körnern) ist in Fig. 3 wiedergegeben.

### 2. Die $\beta$ - und $\beta'$ -Phase.

Zwei Legierungen der Zusammensetzung  $Ni_2Sb$  wurden oberhalb und unterhalb der polymorphen Umwandlungstemperatur 580°

<sup>1)</sup> Es entstand durch Oxydation des überschüssigen  $Ni$ , da die Probe nicht unter Luftabschluß geglüht wurde.

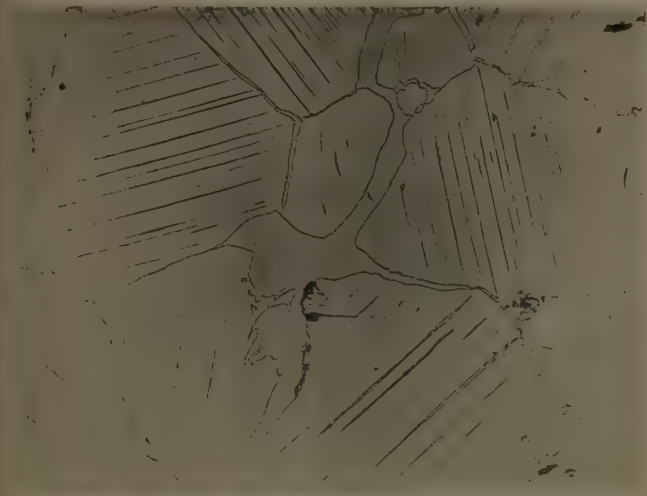


Fig. 3.  $\gamma$ -Phase ( $NiSb$ ) mit geringem  $Sb$ -Überschuß. 250fach (Probe Nr. 301).

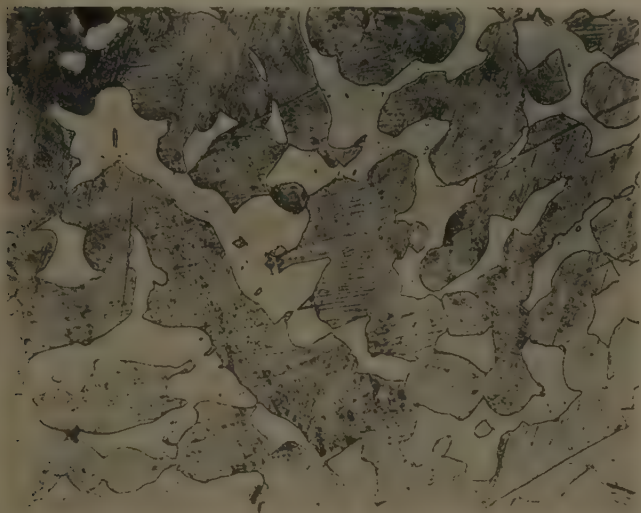


Fig. 4.  $\beta$ -Phase ( $Ni_3Sb_2$ ), langsam gekühlt. 250fach (Probe Nr. 304).

(laut Phasendiagramm) getempert und dann abgeschreckt. Die Pulveraufnahmen wiesen keinen Unterschied auf, so daß die Röntgenanalyse für sich keinen Anhaltspunkt für Polymorphie liefert. Eine Eichaufnahme mit Kochsalz von Probe Nr. 307 (Tabelle 10) ergab die quadratische Form

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 17 \cdot 6_6 (h^2 + k^2) + 16 \cdot 4_4 l^2 \text{ für } CuK\alpha,$$

entsprechend einer tetragonalen Zelle mit den Abmessungen

$$a = b = 5 \cdot 78_8 \text{ Å}, c = 6 \cdot 00 \text{ Å}; c/a = 1 \cdot 036; V = 201 \text{ Å}^3.$$

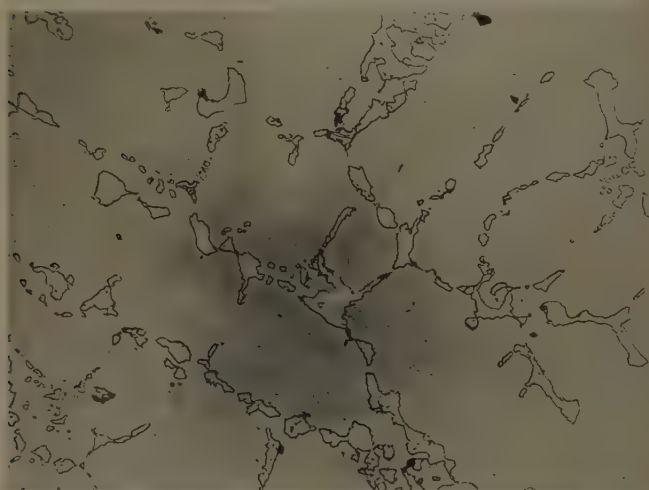


Fig. 5.  $\delta$ -Phase ( $Ni_3Sb$  mit etwas  $Ni$ , 23.0 Atom-%  $Sb$ ). 250fach (Probe Nr. 303)

Sie ist nicht identisch mit der für  $MnSb_2$  gefundenen, obwohl die nach dem Stabilitätskriterium laut Tabelle 1 in (2) möglich wäre. Für diesen Fall würde sich eine röntgenographische Dichte von 7.8 berechnen.

Nun läßt aber die Lage des maximalen Schmelzpunktes dieser Phase die Zusammensetzung  $Ni_5Sb_2$  wahrscheinlicher erscheinen. Mit  $Z=2$  Molekülen je Zelle erhält man dann die röntgenographische Dichte 8.82, die den Wert für reines  $Co$  noch innerhalb der zulässigen Grenzen überschreitet. Die bisherigen Ergebnisse erlauben nicht, mit Sicherheit zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Das Schlichtbild der langsam gekühlten  $\beta$ -Phase ist in Fig. 4 wiedergegeben.



### 3. Die $\delta$ -Phase.

Eine Aufnahme der Probe Nr. 303 (der Zusammensetzung nach  $_{3}Sb$  mit einem *Ni*-Überschuß) zeigte wenige verwaschene Linien, die sich nicht vermessen ließen. Das entsprechende Schliffbild zeigt z. 5.

Tabelle 10. Pulverdiagramm der  $\beta$ -Phase: *FeK*-Strahlung.

Intensität	Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.
s	1 1 1	85·5	82·4
s	2 0 0	114·7	112·9
ss	1 0 2	130·2	131·7
s	1 1 2	160·3	160·1
ssd	2 0 2 $\beta$	178·0	176·2
s	2 2 0 $\beta$	187·4	183·9
m	2 0 2	216·1	216·5
m	2 2 0	231·4	225·8
m	2 1 2	243·3	244·7
ss	2 0 3	346·0	343·3
s	3 3 0	513·1	508·0
m	3 3 1	538·4	536·2
s	5 0 1	726·2	730·9
s	5 1 1	765·0	759·1
m, d	5 0 2	814·0	808·6
s, d	4 0 4	856·0	866·2

Die Werte für  $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$  sind nach der Formel

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 28 \cdot 2 (h^2 + k^2) + 25 \cdot 9 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}$$

halten.

Sie konnten später teilweise als *Ni*-Linien identifiziert werden. Durch Tempern dieser Probe gingen die *Ni*-Linien in *NiO*-Linien (ab.  $a = 4 \cdot 1705 \text{ \AA}$ ) über, da infolge Luftzutritts Oxydation eintreten war. Die übriggebliebenen Linien waren schärfer geworden und erlaubten nunmehr eine kubische Indizierung mittels der quadratischen Form

$$\begin{aligned} 10^3 \cdot \sin^2 \theta &= 25 \cdot 51 (h^2 + k^2 + l^2) \text{ für } FeK_{\alpha} \\ &= 20 \cdot 82 (h^2 + k^2 + l^2) \text{ für } FeK_{\beta}. \end{aligned}$$

Die Kante des Elementarwürfels beträgt  $a = 6 \cdot 05_4 \text{ \AA}$ .

Die Aufnahme war mit größerer Genauigkeit vermeßbar (Tabelle 11), weil die Linien des *NiO* gleich als Eichlinien Verwendung finden konnten.

Tabelle 11.  $\delta$ -Phase im System  $Ni-Sb$ . Probe Nr. 308.  
Pulverdiagramm mit  $FeK$ -Strahlung.

Intensität	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	Index	$10^3 \cdot \lambda^2/4a^2$
ss	187.4	3 0 0 $\beta$	20.8 <sub>2</sub>
		2 2 1 $\beta$	
ss	204.7	2 2 0	25.5 <sub>4</sub>
s	229.1	3 0 0	25.4 <sub>6</sub>
		2 2 1	
ss	612.5	4 2 2	25.5 <sub>2</sub>
ss, d	870	5 3 0	25.6
		4 3 3	

Mit der pyknometrischen Dichte 9.38 berechnet sich aus obiger Gitterkonstante die Zahl der Moleküle  $Ni_3Sb$  je Zelle mit 4.18. Diese Abweichung von der ganzen Zahl 4 und die ursprüngliche Unschärfe der Linien ließen vermuten, das zusätzliche  $Ni$ -Atome in das Gitter eingelagert sind und Gitterstörungen bewirken. Wird unter Berücksichtigung der Bruttozusammensetzung (Tabelle 9), der Dichten und des Zellenvolums die Zusammensetzung der Probe auf Verbindung  $Ni_3Sb$ , freiem und ins Gitter eingelagertem  $Ni$  berechnet, so ergibt sich, daß je Elementarzelle 1  $Ni$ -Atom eingelagert ist, entsprechend einer Formel  $Ni_{13}Sb_4$  (Interstitial-Lösung, Einlagerungsgitter). Die Phase ist ferromagnetisch.

#### 4. Die $\varepsilon$ -Phase.

Durch eine peritektische Reaktion von  $NiSb$  mit einer 97%igen  $Sb$ -Schmelze (Fig. 6) entsteht bei 616°C die  $\varepsilon$ -Phase mit der Zusammensetzung  $Ni_2Sb_3$  oder  $NiSb_2$ . Letztere Zusammensetzung ist wegen der Analogie zum System  $Co-Sb$  von vornherein die wahrscheinlichere. Die Aufnahmen der Proben 302 und 306 mit der ungefähren Zusammensetzung  $NiSb_2$  (siehe Tabelle 9) wiesen außer  $Sb$ - und  $NiSb$ -Linien tatsächlich eine große Anzahl neuer Linien auf, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind. Durch längeres Tempern dieser Proben konnte erreicht werden, das die peritektische Reaktion in bedeutend größerem Ausmaße vor sich ging als beim analogen Fall  $CoSb_2$ . Bei einer Probe gelang es, so große Kristallite zu erzielen, daß sie auf einer Schlifffläche mit freiem Auge wahrnehmbar waren (Fig. 7), ohne sich jedoch für eine LAUE- oder Drehkristallaufnahme zu eignen.

Die Pulveraufnahmen dieser beiden getemperten Proben (309 und 311) ließen sich mit der quadratischen Form

$$10^3 \cdot \sin^2 \theta = 90.8_3 h^2 + 38.8_4 k^2 + 24.0_9 l^2 \text{ für } FeK_{\alpha}$$

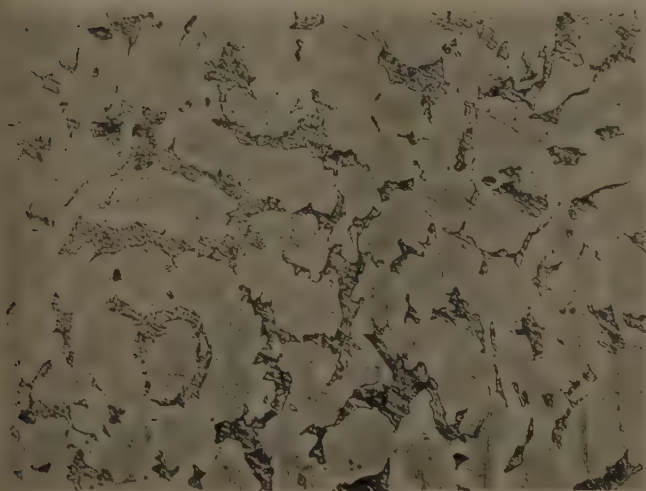


Fig. 6.  $\gamma + \epsilon$ -Phase, letztere nach  $\gamma + Sb$ -Schmelze  $\rightarrow \epsilon$  gebildet. Die peritektischen Ränder sind erkennbar. 250fach (Probe Nr. 302).

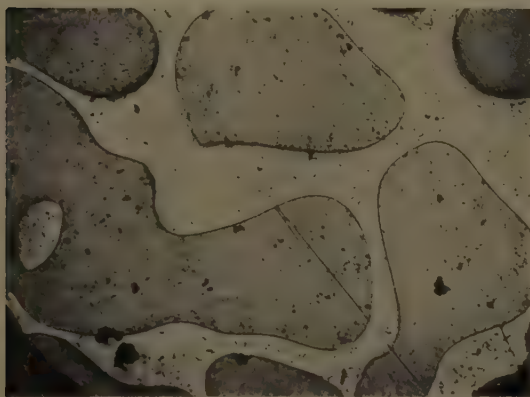


Fig. 7.  $\epsilon$ -Phase ( $NiSb_2$ ); ungeätzt. 148fach (Probe Nr. 311).

in guter Übereinstimmung indizieren (Tabelle 12). Aus ihr berechnen sich die Abmessungen der rhombischen Elementarzelle des Markasitttyps

$$a = 3.20_6 \text{ \AA}, \quad b = 5.63_4 \text{ \AA}, \quad c = 6.22_3 \text{ \AA}, \quad a:b:c = 0.569:1:1.105$$

$$a:c = 1:1.94; \quad V = 112.5 \text{ \AA}^3.$$

Da auch hier das Achsenverhältnis  $a:c$  nicht weit von 2 entfernt liegt, traten viele Koinzidenzen auf, die eine unabhängige Bestimmung der Gitterparameter aus den Intensitäten erschweren. Mit den von  $\text{FeSb}_2$  her übernommenen Parametern stimmten die Intensitäten

Tabelle 12.  $\text{NiSb}_2$  (Probe Nr. 309 und 311). Pulverdiagramm mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

Intensität	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$hkl$
m	61.0 <sup>1)</sup>	61.1	0 0 2
st	75.1	73.0	1 0 1
		74.7	0 2 0
		76.4	1 1 0
s	116.5 <sup>1)</sup>	118.8	(1 0 2)
s	129.6 <sup>1)</sup>	132.5	(1 2 0)
st	141.5	135.1	1 1 2
st	155.8	156.2	0 1 3
sss	167.4 <sup>1)</sup>	168.1	(0 3 0)
ss	195.5	193.5	1 2 2
		195.2	1 0 3
m	230.6	229.2	0 3 2
		230.8	2 0 0
m	244.7 <sup>1)</sup>	241.0	1 3 1
		244.5	0 0 4
m	298.2 <sup>1)</sup>	298.8	0 4 0
s	319.2 <sup>1)</sup>	319.2	0 2 4
		320.7	2 2 1
		320.9	1 1 4
ss	344.7 <sup>1)</sup>	—	—
ss	378.2 <sup>1)</sup>	376.9	1 2 4
m	387.5 <sup>1)</sup>	387.0	2 1 3
s	411.5	412.8	0 3 4
		414.2	2 3 1
s	455.6	448.4	1 1 5
		456.7	0 2 3
		460.0	2 3 2
s	468.6 <sup>1)</sup>	467.0	(0 5 0)
		470.0	1 3 4

<sup>1)</sup> Koinzidenz mit  $\text{Sb}$ -Linien.

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Intensi- tät	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	<i>h k l</i>
m	517·5 <sup>1)</sup>	514·4	1 2 5
		519·3	(3 0 0)
sss	550·0 <sup>1)</sup>	550·0	0 0 6
		550·0	2 2 4
		553·3	3 1 1
s	568·7	564·9	2 4 1
		568·7	0 6 1
s	618·5	612·8	(2 0 5)
		624·7	0 2 6
s	698·6	697·8	(2 5 0)
ss	712·9	711·1	0 5 4
		716·1	0 3 6
m	768·6, 770·1 <sup>2)</sup>	763·8	(3 0 4)
		767·4	0 1 7
		769·2	1 5 4
		770·9	2 3 5
		774·1	2 4 4
		775·8	1 3 6
m	830·0, 833·3 <sup>2)</sup>	824·9	3 3 3
		825·1	1 1 7
		833·3	3 4 1
		835·3	2 5 3
		838·5	3 2 4
s	855·4, 859·1 <sup>2)</sup>	848·8	0 4 6
		849·0	0 5 5
		855·5	2 2 6
ss	856·2, 870·4 <sup>2)</sup>	867·6	1 6 3
m	877·4, 884·1 <sup>2)</sup>	879·2	3 4 2
		881·1	1 2 7
ss	923·5	916·5	0 6 4
		916·6	(0 7 0)
		917·5	0 3 7
		918·5	2 6 1
		923·2	4 0 0
m	923·6, 932·1 <sup>2)</sup>	931·3	0 7 1
		932·1	3 3 4
		938·5	(4 0 1)

<sup>1)</sup> Koinzidenz mit *Sb*-Linien. <sup>2)</sup> Bei allen jenen Linien, für die  $10^3 \cdot \sin^2 \theta$  Ber als 750 ist, ist das  $K_{\alpha_1}$ -Dublett aufgespalten (VAN-ARKEl-Aufspaltung). Da der Aufstellung verschiedener quadratischer Formen für  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Strahlung gesehen wurde, sind in der Tabelle jeweils beide Werte nebeneinander verzeichnet.

nicht so gut wie beim  $CoSb_2$ . Die richtigen Werte weichen aber sich nicht sehr weit von den so angenommenen ab. Die Atomabstände in Tabelle 13a und 13b wurden daher mit diesen Werten berechne.

Tabelle 13a. Abstände  $Ni-Sb$  in  $NiSb_2$ .

$Ni$ in $000 \dots$	$Sb$ in $0uv \dots$	$2'48 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+v \dots$	$2'57 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, -\frac{1}{2}+v \dots$	$2'57 \text{ \AA}$
$Ni$ in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots$	$Sb$ in $0uv \dots$	$2'57 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, -\frac{1}{2}+v \dots$	$2'48 \text{ \AA}$
	$Sb$ in $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+v \dots$	$2'48 \text{ \AA}$

Tabelle 13b. Abstände  $Sb-Sb$  in  $NiSb_2$ .

$0uv \dots 0\bar{u}\bar{v} \dots$	$4'03 \text{ \AA}$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v \dots$	$3'60 \text{ \AA}$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v \dots$	$3'51 \text{ \AA}$
$1uv \dots$	$3'21 \text{ \AA}$

Man erhält also wieder als kürzesten  $Sb-Sb$ -Abstand  $3'21 \text{ \AA}$ , entsprechend dem doppelten Atomradius. Die  $Ni-Sb$ -Abstände sind nur um wenige Hundertstel  $\text{\AA}$  kleiner als die  $Co-Sb$ -Abstände bei

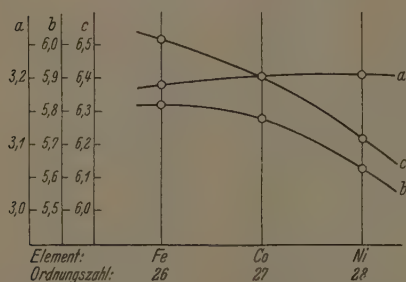


Fig. 8. Abhängigkeit der Kantenlänge des Elementarkörpers von der O.Z. beim Markasitgitter  $MSb_2$ .

$CoSb_2$  (das Mittel unter Berücksichtigung der Gewichte ist  $2'54 \text{ \AA}$ ); hier wie dort bleiben die Radien der positiven Partner etwas kleiner als die für homöopolare Bindung zutreffenden Werte (6). Sie sind übrigens gegen Änderungen der Parameter sehr empfindlich.

An Hand von Fig. 8 läßt sich für den Elementarkörper des Markasittyps  $MSb_2$  folgendes feststellen:

Der Radius des  $Sb$ -Atoms ( $\frac{1}{2}$  der Kante des Elementarkörpers) ändert sich mit der O.Z. des elektropositiven Partners praktisch nicht, während die beiden anderen Kanten abnehmen; die positiven Atome werden also um so stärker deformiert, je höher ihre O.Z. ist.



### Zusammenfassung.

1. Ein früher angegebenes Stabilitätskriterium wird erörtert.
2. Die Phasen  $X$  und  $Y$  des Systems  $Mn-Bi$  werden röntgenographisch untersucht. Für  $X$  wird ein rhombischer Elementarkörper  $a=4'30_8 \text{ \AA}$ ,  $b=5'24_5 \text{ \AA}$ ,  $c=6'30_8 \text{ \AA}$  gefunden; wahrscheinlich handelt sich um  $Mn_2Bi$ . Die tetragonale Zelle der  $Y$ -Phase  $a=5'83_3 \text{ \AA}$ ,  $b=5'35_0 \text{ \AA}$  dürfte dem  $MnBi_2$  zuzuschreiben sein.
3. Im System  $Co-Sb$  wird das  $NiAs$ -Gitter der Phase  $CoSb$  bestätigt:  $a=3'866 \text{ \AA}$ ,  $c=5'183 \text{ \AA}$ . Die Phase  $CoSb_2$  zeigt Markasitgitter:  $a=3'20_8 \text{ \AA}$ ,  $b=5'78_0 \text{ \AA}$ ,  $c=6'41_5 \text{ \AA}$ .
4. Im System  $Ni-Sb$  konnte die  $NiAs$ -Struktur der  $\gamma$ -Phase bestätigt werden. Für die  $\beta$ -Phase wurde eine tetragonale Zelle mit den Abmessungen  $a=b=5'78_5 \text{ \AA}$ ,  $c=6'00 \text{ \AA}$  gefunden; ob es sich bei wirklich um eine einzige Phase  $Ni_2Sb$  oder  $Ni_5Sb_2$  handelt, müssen weitere im Gange befindliche Untersuchungen entscheiden. Die kubische  $\delta$ -Phase ergab sich als Interstitiallösung von  $Ni$  in  $Ni_3Sb$  der Zusammensetzung  $Ni_{13}Sb_4$ . Die  $\varepsilon$ -Phase mit dem rhombischen Elementarkörper  $a=3'20_6 \text{ \AA}$ ,  $b=5'63_4 \text{ \AA}$ ,  $c=6'22_8 \text{ \AA}$  hat Markasitgitter.
5. Die Atomradien werden bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Bindungsform erörtert.

Für die freundliche Überlassung einiger Schliffbilder sind wir dem Dozent M. NIESSNER (Wien) zu besonderem Dank verpflichtet.

### Literatur.

1. F. HALLA und H. NOWOTNY, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 141; **36** (1937) 322. — 2. F. HALLA, Z. Elektrochem. **43** (1937) 558. — 3. G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) **7** (1927) Nr. 1. — 4. Vgl. hierzu M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: J. Springer 1936. — 5. I. OFTEDAL, Z. physik. Chem. **128** (1927) 142. — 6. Internationale Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen II, 615. Berlin: Gebr. Borntraeger 1935.

Wien, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule,  
Röntgenabteilung.

## Über das magnetische Verhalten diamagnetischer Salze bei Gitterumwandlungen.

Von

Gustav E. R. Schulze.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 38.)

Die Änderungen der magnetischen Suszeptibilität einiger diamagnetischer Salze bei Gitterumwandlungen werden bestimmt. Die beobachteten Effekte sind so klein, daß sie allein durch die veränderte Anordnung der Atome bedingt sein können.

### Problemstellung.

Magnetische Messungen sind eines der wenigen Mittel, über die Atomzustände im festen Körper Aufschlüsse zu erhalten. Da aber auch das Kristallgitter auf die meßbaren magnetischen Größen einwirkt, muß man diesen Einfluß erst abtrennen, um aus den Messergebnissen auf atomare Vorgänge schließen zu können. Leider sind unsere bisherigen Kenntnisse über die Gittereinwirkung auf magnetische Eigenschaften gering.

Da die LANGEVINSche Theorie des Dia- und Paramagnetismus strenggenommen nur für Gase gilt, kann sie naturgemäß nicht zur Klärung der vorliegenden Frage beitragen. Erst die Wellenmechanik gibt Rechenschaft vom Einfluß der Kristallfelder und klärt grundsätzlich Erscheinungen wie etwa die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität; aber quantitative Aussagen in bezug auf Einzelfragen scheinen noch kaum möglich zu sein.

Experimentell bietet sich zur Abschätzung des Gittereinflusses die Untersuchung von Gitterumwandlungen (einschließlich des Schmelzvorganges) und der magnetischen Anisotropie dar. Bei Heranziehung von Anisotropiemessungen, die Werte bis zu 30% der Absolutzahlen der Suszeptibilität ergeben haben, ist aber zu bedenken, daß die Anisotropie des Kristalls oft durch eine etwaige Anisotropie der Gitterbausteine bedingt sein wird, so daß nur ein Rest als Gittereffekt übrig bleibt. Als Einfluß des Kristallgitters deuten BRINDLEY und HOARE<sup>1)</sup> auch gewisse Unstimmigkeiten, die bei der additiven Berechnung der Suszeptibilitäten aus Ioneninkrementen zwischen den

<sup>1)</sup> G. W. BRINDLEY und F. E. HOARE, *Nature* **135** (1935) 474.

arten der im Steinsalz- und denen der im Caesiumchloridtyp kristallisierenden Alkalihalogenide auftreten.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über magnetische Änderungen bei Gitterumwandlungen sind ganz überwiegend an Metallen geführt, ohne daß ein ins Einzelne gehendes Verständnis der erhaltenen Ergebnisse schon erreicht wäre. Die Verhältnisse sind hier insofern besonders kompliziert, als bei Metallen in dem Elementargas ein dritter Faktor auftritt, der Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften hat. Es scheint daher ratsam, Gitterumwandlungen von einfachen Salzen auf ihr magnetisches Verhalten zu untersuchen. Im folgenden soll über die Ergebnisse einer solchen Arbeit berichtet werden. Ihr war insofern ein enger Rahmen gesteckt, als sie für andere Untersuchungen gebaute Apparatur benutzt wurde und die zur Verfügung stehende Zeit aus äußeren Gründen beschränkt war, so daß sie nur einen orientierenden Charakter hat.

### Meßmethode und Apparat.

Die Messung der Suszeptibilität erfolgte nach der Relativmethode von CURIE und CHÉNEVEAU<sup>1)</sup>. Bekanntlich wird bei dieser Methode das Präparat durch das inhomogene Magnetfeld hindurch bewegt und die maximale Kraftwirkung mittels einer Waage bestimmt. Die Suszeptibilitäten zweier Substanzen gleichen Volumens genau derselben Stellung (gleiche Länge des Aufhängefadens usw.) halten sich dann einfach wie die Maximalausschläge der Waage. Hauptschwierigkeit der Methode liegt darin, die Probe jedesmal exakt die gleiche Stelle des Feldes zu bringen. Dieser Nachteil fällt jedoch, wenn man auf Absolutbestimmungen, die eben nur durch Vergleichsmessungen zu gewinnen sind, verzichtet: das konnte vorliegenden Fall, wo nur die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität interessiert, leicht geschehen.

Da die zu untersuchenden Stoffe als Pulver vorliegen, müssen Referenzmessungen leerer gefüllter Behälter ausgeführt werden. Dadurch wird erstens die Genauigkeit überhaupt merklich herabgesetzt, günstigstenfalls die Ausschläge des leeren Behälters halb so groß wie die des gefüllten sind. Darüber hinaus tritt aber die oben erwähnte Schwierigkeit wieder auf, weil das Präparatgläschen zum Leeren oder Füllen aus dem Felde entfernt werden muß, leer und

<sup>1)</sup> P. CURIE und C. CHÉNEVEAU, J. physic. Chem. (4) 2 (1903) 796. C. CHÉNEVEAU, Philos. Mag. 20 (1910) 357; Proc. phys. Soc. London 22 (1910) 343.

voll also nie in exakt gleicher Stellung hängt. Die durch diese Umstände bedingten Ungenauigkeiten fallen um so stärker ins Gewicht, als die zu erwartenden Suszeptibilitätsänderungen am Umwandlungspunkt sehr klein sind. Es scheint daher am zweckmäßigsten, die Frage, ob überhaupt magnetische Unstetigkeiten bei der Gitter-

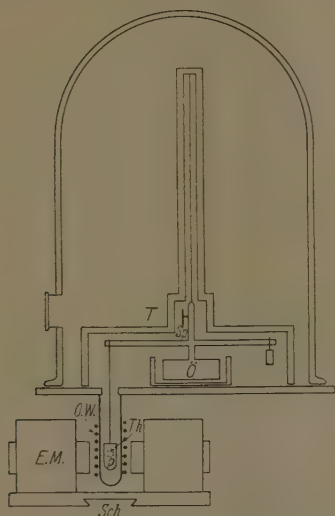


Fig. 1. Schematische Darstellung der Apparatur.  $T$  = Torsionswaage mit Spiegel  $Sp$  und Öldämpfung  $\dot{O}$ ,  $E.M.$  = Elektromagnet mit Schwalbenschwanzführung  $Sch$  für Bewegung senkrecht zur Zeichenebene,  $P$  = Präparat,  $Th$  = Thermoelement,  $O.W.$  = Ofenwicklung.

Öldämpfung und Spiegelablesung. Sie steht auf einer eisernen Grundplatte, die mit einem Schliff für die Vakuum-Glasglocke und einen rechteckigen Ausschnitt unter dem einen Ende des Waagebalkens versehen ist. Durch diesen Ausschnitt läuft der Aufhängefaden des Präparatgläschens herab, das zwischen den Polen des unter der Grundplatte stehenden Elektromagneten (Leybold, Elektromagnet nach Dr. LANGE) hängt. Dieser kann senkrecht zur Ruhestellung des Waagebalkens mit einem Elektromotor bewegt werden. Die

Umwandlung auftreten, an Hand derjenigen Kurven zu untersuchen, die den Gesamtausschlag von Präparat einschließlich Behälter, wenn er direkt gemessen wird, in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Eine solche Kurve ist in der Fig. 3 wiedergegeben.

Was die Empfindlichkeit der Methode in dieser Form betrifft, so zeigt Fig. 3, die einen Sprung der Suszeptibilität von 2,5% darstellt, daß die Grenze der sicheren Erkennbarkeit einer un stetigen Änderung bei etwa 0,5% liegen dürfte, wenn das Verhältnis zwischen der Suszeptibilität des Präparates und der des Glases ähnlich ist wie in diesem Fall (Ammoniumbromid).

Die Apparatur, die von H. FAHLENBRACH im hiesigen Institut für andere Untersuchungen aufgebaut worden war, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Als Kraftmesser dient eine Torsionswaage

ten, bifilar gewickelt, ist vakuumdicht an die Grundplatte angesetzt und möglichst klein gehalten, um den Polabstand des Magneten nicht unnötig groß machen zu müssen. Die Temperaturmessung folgte mit zwei in Reihe geschalteten Kupfer—Konstantan-Thermoelementen, deren eine Lötstellen in Höhe des Präparates in den Ofen einragten. Die anderen Lötstellen wurden mittels Eiswassers auf 0°C gehalten. Die Eichung geschah in der Weise, daß ein Quecksilberthermometer so in den Ofen eingeführt wurde, daß sich das Quecksilbergemisch genau am Ort des Präparates befand. Die ganze Apparatur wurde auf einen Druck von etwa 1 mm Hg-Säule evakuiert, nicht nur um die Suszeptibilität der Luft unwirksam zu machen, sondern vor allem, um eine ausreichende Ruhelage des Nullpunktes der Waage bei höheren Temperaturen zu erzielen, was infolge von Wärmeströmungen nicht gelang. Leider war es nicht möglich, mit der Apparatur, die ursprünglich zur Untersuchung wässriger Lösungen hatte dienen sollen, bei höheren Temperaturen als 200°C zu arbeiten.

### Präparate und Präparatbehälter.

Durch diese Tatsache war der Kreis der untersuchbaren Stoffe sehr eingeschränkt, zumal die Substanzen in großer Reinheit im Handel erhältlich sein mußten. Ferner konnten z. B.  $NH_4NO_3$  bei höheren Temperaturen (oberhalb etwa 100°C) und  $AgNO_3$  nicht gegossen werden, weil sie sich schon merklich zersetzten. Untersucht wurden schließlich:  $NH_4Br$  (Kahlbaum, D.A.B. 6),  $NH_4NO_3$  (Kahlbaum, zur Analyse),  $KNO_3$  (Merck, Z.A.),  $TlNO_3$  (Kahlbaum),  $AgJ$  (Dr. Fränkel und Dr. Landau),  $Ag_2S$  (Kahlbaum, reinst). Die Substanzen wurden fein gepulvert in das Präparatgläschen eingefüllt.

Auf dessen Auswahl ist einige Aufmerksamkeit zu verwenden. Erwünscht ist ein Material mit möglichst kleiner Suszeptibilität und möglichst kleinem Temperaturkoeffizienten derselben. Die Durchsicht einer magnetischen Tabelle läßt dünnwandige Silberrohrchen recht vorteilhaft erscheinen. Leider war jedoch im Handel kein über zu erhalten, das auch nur annähernd die zu erwartenden Werte geben hätte. CABRERA und FAHLENBRACH<sup>1)</sup> empfehlen Uviolglas von Schott u. Gen., Jena, wegen seines kleinen Temperaturkoeffizienten für Temperaturabhängigkeitsmessungen. Leider ist aber die

<sup>1)</sup> B. CABRERA und H. FAHLENBRACH, Z. Physik 89 (1934) 682.

Suszeptibilität selbst so groß, daß durch die Anwendung von Uviclas die Empfindlichkeit der Messungen angesichts des schwachen Diamagnetismus der hier zu untersuchenden Stoffe zu stark herabgesetzt werden würde. Daher wurde schließlich ein einseitig geschlossenes Röhrchen aus gewöhnlichem Laboratoriumsglas benutzt, das den obigen Forderungen einigermaßen entsprach. Die Abmessungen waren so gewählt, daß das Magnetfeld möglichst gut ausgenutzt wurde; das lichte Volumen betrug dabei etwa  $0.15 \text{ cm}^3$  bei einem Gewicht von  $0.81 \text{ g}$ .

### Gang der Messung.

Zunächst mußte nun die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Präparatgläschens ermittelt werden (vgl. Fig. 2); dann

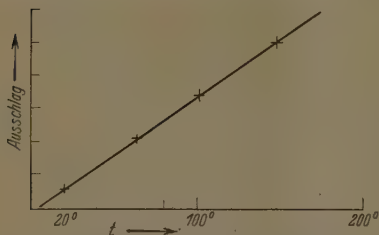


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Präparatgläschens.

wurde es möglichst fest mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und der Temperaturverlauf der Suszeptibilität erneut gemessen. Die Messung erfolgte bei einem Feldstrom von 3 bis 4 Amp., der auf mindestens  $10^4$  konstant sein mußte, in der Weise, daß drei Meßpunkte dicht unterhalb und drei weitere dicht oberhalb des Umwandlungspunktes aufgenommen wurden.

Obwohl die Temperaturmessung auf  $\pm 1^\circ$  genau war, liegen die benachbarten Punkte doch meist einige Grad vom Umwandlungspunkt entfernt, weil die einem bestimmten Heizstrom entsprechende Temperatur mit den äußeren Bedingungen schwankte. Die Einstellung der Temperatur dauerte  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden, da der Ofen trotz Wärmeisolation langsam die große eiserne Grundplatte aufheizte. Nach dieser langen Zeit konnte die Umwandlung dann sicher als vollzogen angesehen werden. Trotzdem schien es gelegentlich erwünscht, während der Messung eine direkte Kontrolle zu haben, ob die Umwandlung tatsächlich erfolgt ist oder nicht. Während einer Messung blieb die Temperatur auf weniger als  $0.5^\circ$  konstant. Zur Wiederholung einer Meßreihe wurde stets neue Substanz benutzt.

Vor der Besprechung der Ergebnisse soll noch auf einen Umstand hingewiesen werden, der eine unstetige Änderung der Suszeptibilität



tauschen könnte: Mit der Gitterumwandlung ist im allgemeinen eine un stetige Volumenänderung verbunden, und die dadurch bedingte veränderte Raumerfüllung des Präparates im Magnetfeld bedingt prinzipiell eine Änderung der Kraftwirkung. Um zu untersuchen, ob dieser Umstand auf die Messung merklichen Einfluß hat, sind in Tabelle 1 neben den Ergebnissen der magnetischen Messungen die Volumenänderungen der untersuchten Stoffe beim Umwandlungspunkt angegeben. Ein Vergleich zeigt, daß ein Parallelismus zwischen beiden Effekten nicht vorhanden ist, wie es bei der Kleinheit der Volumenänderung auch zu erwarten ist.

Tabelle 1.

Stoff	Umwandlungs- temperatur in Graden	Änderung der Suszeptibilität bei steigender Temperatur $\Delta\chi$ in %	Änderung des spezifischen Volumens bei steigender Temperatur $\Delta v \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$	Spezifische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur $\chi \cdot 10^6$
$\text{LiBr}$ . .	138	2.5 <sup>1)</sup>	64.7 <sup>2)</sup>	— 0.484 <sup>7)</sup>
$\text{LiNO}_3$ .	32	3.6	20.3 <sup>3)</sup>	— 0.421 <sup>7)</sup>
	84	—	— 7.6 <sup>3)</sup>	
$\text{Li}_2\text{O}_3$ . .	127	2.6	4.8 <sup>4)</sup>	— 0.337 <sup>7)</sup>
				a: — 0.296 <sup>8)</sup>
				b: — 0.294
				c: — 0.353
$\text{VO}_3$ . .	75	3.9 <sup>1)</sup>	0.4 <sup>5)</sup>	— 0.20 <sup>9)</sup>
	142			
$\text{J}$ . . . .	146	— 2.7	— 9.5 <sup>6)</sup>	— 0.37 <sup>9)</sup>
	137	—		
$\text{S}$ . . . .	179	—		

### Ergebnisse.

Als besonders geeignet für die Untersuchung erschienen einige Ammoniumsalze, weil sie in dem zur Verfügung stehenden Temperaturintervall Gitterumwandlungen erleiden, die eingehend unter-

<sup>1)</sup> Vgl. Text. <sup>2)</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. **52** (1916/1917) 137. P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. **51** (1915/1916) 614. <sup>4)</sup> E. COHEN und L. BREDEE, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 399. <sup>5)</sup> C. v. EYK, Z. physik. Chem. **51** (1905) 721. <sup>6)</sup> E. COHEN und v. DOBBENBRUCH, Z. physik. Chem. **137** (1928) 289. <sup>7)</sup> K. KIDO, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **21** (1932) 160, 1. <sup>8)</sup> K. S. KRISHNAN und C. V. RAMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) **115** (1927) 549. <sup>9)</sup> ST. MEYER, Wied. Ann. **69** (1899) 668.

sucht sind. So tritt z. B. bei einer Reihe von Ammoniumhalogenide Übergang zwischen zwei sehr einfachen Gittertypen, nämlich von der Caesiumchlorid- zur Natriumchloridstruktur, auf. Bei Ammoniumbromid liegt dieser Umwandlungspunkt am günstigsten, bei  $137.8^\circ$  (also noch weit unterhalb des Sublimationspunktes im Vakuum<sup>1</sup>). Daher wurde dieses Salz zur Untersuchung benutzt. Fig. 3 gibt zwei Meßreihen von diesem Präparat wieder. Wie auch in Fig. 2 und 4 ist auf der Abszisse die Temperatur, auf der Ordinate der Maximalausschlag der Waage, der von Glasbehälter einschließlich Substanz herrührt, in willkürlichen, aber bei allen Figuren gleichen Einheiten aufgetragen. Die Änderung der Suszeptibilität am Umwandlungspunkt beträgt 2.5 %. Dieser Wert ist als nicht ganz zuverlässig

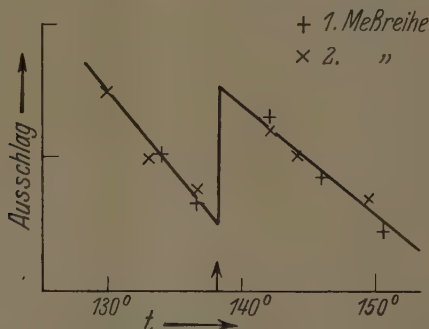


Fig. 3. Suszeptibilitätsverlauf von  $\text{NH}_4\text{Br}$  am Umwandlungspunkt.

anzusehen, da bei der Umwandlungstemperatur doch schon eine merkliche Zersetzung des Präparates erfolgt, so daß der wahre Wert etwas höher liegen dürfte.

Am Ammoniumnitrat wurden die Umwandlungen bei  $32.3^\circ$  und  $84.2^\circ$  untersucht (bei  $125^\circ$  war die Zersetzung des Präparates leider schon zu stark). Bei der tieferen Temperatur ergab sich eine Zunahme der Suszeptibilität um 3.6 %; bei  $84.2^\circ$  konnte innerhalb der Fehlergrenzen keine Unstetigkeit festgestellt werden.

Die spezifische Suszeptibilität von Kaliumnitrat hat CURIE<sup>2</sup> im Gebiet von  $18^\circ$  bis  $20^\circ \text{C}$  zu  $\chi = -0.329 \cdot 10^{-6}$  bestimmt. Er gibt an, daß weder am Umwandlungs- noch am Schmelzpunkt ein Sprung

<sup>1</sup>)  $235^\circ$  nach E. BARTHA, Diss. Heidelberg 1912. <sup>2</sup>) P. CURIE, C. R. Acad. Sci. Paris **116** (1893) 136 und J. Phys. théor. (3) **4** (1895) 204.

trete. Jedoch hat er wohl einen viel größeren Effekt erwartet, da er stellte das gleiche z. B. für die verschiedenen Formen des Schwefels fest, bei denen BHATNAGAR und MATHUR<sup>1)</sup> inzwischen Unstetigkeiten der Suszeptibilität gefunden haben. Jetzt wurde auch bei der Umwandlung des Kaliumnitrates eine Zunahme von 1% gemessen. Für die rhombische Modifikation (Aragonittyp) liegen auch ausführliche Untersuchungen der magnetischen Anisotropie vor: den größten Wert hat die Suszeptibilität mit  $0.353 \cdot 10^{-6}$  in der Richtung der *c*-Achse, also senkrecht zu den ebenen  $\text{NO}_3$ -Gruppen; in deren Ebene sind die Unterschiede sehr klein, in der *a*-Richtung  $\chi = 0.296 \cdot 10^{-6}$ , in der *b*-Richtung hat es den Wert  $\chi = 0.294 \cdot 10^{-6}$ . Es ist bemerkenswert, daß die Unstetigkeit bei der Gitterumwandlung linear ist als die Anisotropie, die allerdings in viel stärkerem Maße mit dem anisotropen Bau der Nitratgruppen als vom Gitter selbst zusammenhängen dürfte.

Thalliumnitrat erleidet im fraglichen Temperaturgebiet zwei Umwandlungen: die bei hohen Temperaturen stabile kubische Modifikation verwandelt sich bei  $142.5^\circ \text{C}$  in eine rhomboedrische, die

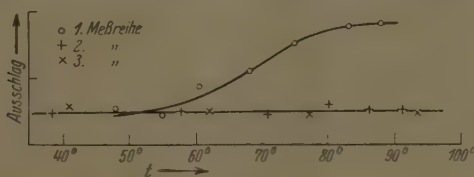


Fig. 4. Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{TlNO}_3$ ; vgl. Text.

etwa  $75^\circ$  in die bei Zimmertemperatur beständige rhombische Modifikation übergeht. Diese letztere Umwandlung erfolgt sehr langsam, und es wird in der Literatur<sup>2)</sup> über beträchtliche Unterschreitungen des Umwandlungspunktes berichtet. Die Angaben der Umwandlungstemperatur schwanken zwischen  $61^\circ$  und  $80^\circ \text{C}$ . Die Ergebnisse der magnetischen Messungen, die in Fig. 4 dargestellt sind, weisen auch auf einen mit großen Verzögerungen verlaufenden Umwandlungsvorgang hinzuweisen. Eine Meßreihe zeigte einen langsamen Anstieg der Suszeptibilität von insgesamt 3.9%, zwischen  $60^\circ$

<sup>1)</sup> S. S. BHATNAGAR und R. N. MATHUR, Philos. Mag. (7) 8 (1929) 1041.

<sup>2)</sup> Neuere Zusammenstellung der Ergebnisse verschiedener Autoren vgl. z. B.: Chem. Soc. London 1932, 1100.

und 80°, also gerade in dem Temperaturgebiet, in dem die Umwandlung sich vollzieht. Wie die Figur weiter zeigt, war es nicht möglich, dieses Ergebnis zu reproduzieren; zwei weitere Meßreihen ergaben konstante Ausschläge der Waage über den ganzen Meßbereich. Hier wäre es sehr erwünscht gewesen, eine unabhängige Kontrolle zu haben, ob das Präparat sich im Magnetfeld wirklich umgewandelt hat. Leider konnte dieses Verhalten aus äußeren Gründen (Stellungswechsel) nicht restlos aufgeklärt werden. Bei 142,5° C zeigte sich keine meßbare magnetische Unstetigkeit.

Schließlich wurden zwei Salze untersucht, die in kristallstruktureller Hinsicht besonders interessant sind, Silberjodid und Silbersulfid. Beim  $\alpha$ -AgJ, das oberhalb 145,8° C beständig ist, hat STROCK zum ersten Male einen Strukturtyp aufgefunden, in dem nur die eine Atomart, das Jod, feste Gitterplätze besetzt, während das Silber über alle „Zwischengitterplätze“ statistisch verteilt ist. Die Eigenheit des  $\alpha$ -AgJ-Typs, die häufig nicht genügend deutlich von einer gewöhnlichen statistischen Verteilung einer Atomart auf die Plätze eines Gitterkomplexes unterschieden wird, äußert sich z. B. in dem besonderen Verhalten der Ionenleitfähigkeit des  $\alpha$ -AgJ. Die magnetischen Messungen ergaben eine Abnahme der Suszeptibilität bei der Umwandlung von 2,7%. Bei 137° C geht das  $\beta$ -AgJ (Wurtzit-typ) in das bei Zimmertemperatur beständige  $\gamma$ -AgJ (Zinkblendetyp) über; bei dieser Umwandlung war eine Änderung der Suszeptibilität mit Sicherheit nicht zu beobachten.

Nach Untersuchungen von RAHLFS<sup>2)</sup> liegt beim  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, das oberhalb 179° C stabil ist, ein dem  $\alpha$ -AgJ sehr ähnlicher Strukturtyp vor. Hier konnte jedoch keine un stetige Änderung im magnetischen Verhalten gefunden werden.

Die Ergebnisse zusammenfassend stellt man fest, daß bei keiner der untersuchten Stoffe die Änderung der magnetischen Suszeptibilität 4% übersteigt. Vergleicht man diese Zahl mit der Tatsache, daß die Anisotropie der Suszeptibilität des BaSO<sub>4</sub>, dessen Kristallbausteine keine ausgesprochen anisotrope Gestalt haben, etwa 10% ihres Absolutwertes beträgt, so erkennt man, daß die beobachteten Suszeptibilitätsänderungen allein durch die veränderte Anordnung der Atome bedingt sein können, ohne daß sich die Zustände der

<sup>1)</sup> L. W. STROCK, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 441; 31 (1936) 132.

<sup>2)</sup> P. RAHLFS, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 157.

ome selbst bei der Gitterumwandlung geändert zu haben brauchen. Im Gegensatz dazu sind der Übergang vom Diamant zum Graphit und vom grauen zum weißen Zinn zwei Gitterumwandlungen, bei denen sicher die Elektronenkonfiguration geändert wird, und beide sind mit einer großen Suszeptibilitätsänderung verbunden. Bei der ersten springt  $\chi$  von  $-0.495 \cdot 10^{-6}$  auf  $-3.0 \cdot 10^{-6}$  <sup>1)</sup>), bei der zweiten von  $-0.25 \cdot 10^{-6}$  auf  $+0.026 \cdot 10^{-6}$  <sup>2)</sup>).

Es wäre erwünscht, durch weitere Beobachtungen ein größeres Material zu beschaffen, um tiefergehende Schlüsse ziehen zu können. Namentlich müßten die Suszeptibilitätsänderungen, die einem Übergang zwischen zwei bestimmten Gittertypen bei verschiedenen Stoffen verbunden sind, untersucht werden.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Seinem Direktor, Herrn Prof. Dr. F. KRÜGER, bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein reges Interesse zu großem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> M. OWEN, Ann. Physik **37** (1912) 657; dort auch ältere Bestimmungen.

<sup>2)</sup> W. DE HAAS und P. M. VAN ALPHEN; Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterd. **1932**) 693.

## Berichtigung

zu der Arbeit:

Die Bromierung von Acetylen im Licht der Wellenlänge 546 m $\mu$   
und 436 m $\mu$

von K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 37.

In der angegebenen Arbeit ist in der aus dem dort S. 368 angeführten Reaktionsschema berechneten Geschwindigkeitsgleichung (II) ein Rechenfehler enthalten. An Stelle des Ausdruckes  $2k_2/k_4k_5$  muß es heißen  $2k_2/k_5$ . Es muß dementsprechend auf S. 368, Z. 19ff. heißen:

„Man erhält hieraus die Geschwindigkeitsgleichung:

$$+ \frac{d[C_2H_2Br_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_5} J_{\text{abs.}} [C_2H_2] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}, \quad (1)$$

die ohne weiteres in (I) übergeht, wenn  $k = 2k_2/k_5$  und  $k' = k_3/k_4$  gesetzt werden. Auf S. 370 muß Absatz 3, wie folgt, geändert werden:

„Aus der Temperaturabhängigkeit von  $k'$  erhält man für die Differenz  $\alpha$  Aktivierungsenergien ( $q_3 - q_4$ ) einen Wert von  $5.8 \pm 0.5$  kcal. Da Reaktionen vom Typus (4) durchweg eine Aktivierungsenergie von mehreren kcal besitzen, läßt sich für  $q_3$  ein Wert von 10 bis 15 kcal abschätzen.

$k$  nimmt bei steigender Temperatur langsam ab. Der Temperaturkoeffizient von (5), in dem ja neben der Temperaturabhängigkeit der Diffusions- bzw. Konvektionsgeschwindigkeit auch die Änderung des Akkomodationskoeffizienten steckt, ist zwar nicht genau bekannt, doch ist er sicher klein. Man kann dementsprechend folgern, daß  $q_2$  nahezu der Wert Null zukommt. Dies stimmt durchaus mit der Tatsache überein, daß Reaktionen vom Typus (2) nahezu trägheitslos zu verlaufen pflegen.

Man erhält hiernach folgende Resultate:  $q_2 \sim 0$  kcal,  $(q_3 - q_4) = 5.8 \pm 0.5$  kcal,  $q_4$  ungefähr 5 kcal (Annahme) und dementsprechend  $q_3$  etwa 11 kcal.“

Die Ergebnisse der früheren Arbeit werden durch diese Berichtigung praktisch nicht berührt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.



# Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie hochmolekularer Lösungen<sup>1)</sup>.

Von

**G. V. Schulz.**

(Eingegangen am 1. 7. 38.)

Für die Berechnung der Verdünnungswärme aus der Temperaturabhängigkeit osmotischen Druckes ergeben sich zwei verschiedene Gleichungen, je nachdem bei der Temperaturveränderung die Zusammensetzung der Lösung oder ihr Volumen konstant gehalten wird. Für den zweiten Fall, der für die früher veröffentlichten Versuche des Verfassers zutrifft, wird eine exakte Beziehung abgeleitet und mit ihr die Messungen noch einmal durchgerechnet. Es zeigt sich, daß die früher mit Hilfe der HELMHOLTZschen Gleichung ausgerechneten Verdünnungswärmen dem Vorzeichen nach richtig, dem Absolutwert nach um etwa 30% zu niedrig sind.

Die gleichfalls neu berechnete Verdünnungsentropie erweist sich als innerhalb Fehlergrenzen identisch mit der Mischungsentropie. Die Lösungen lassen sich daher mit ausgezeichnete Annäherung als regelmäßige Lösungen im Sinne J. H. DEBRANDTs auffassen. Hieraus ergibt sich, daß die Abweichungen des osmotischen Druckes von der VAN 'T HOFFschen Gleichung allein durch Kraftwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels hervorgerufen werden.

Die Einwände, die BOISSONNAS und K. H. MEYER gegen die Rechnungen und Versuche des Verfassers erheben, beruhen darauf, daß diese Autoren die Gleichung, die für konstante Zusammensetzung der Lösung gilt, auf Messungen anwenden, die bei konstantem Volumen ausgeführt sind. Sie sind daher unzutreffend und von den Autoren ausgerechneten Verdünnungswärmen und Entropien falsch.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>2)</sup> teilte der Verfasser Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes zweier hochmolekularer Lösungen (Nitrocellulose in Aceton und Polystyrol in Toluol) mit, sowie damit vorgenommene Berechnungen der Verdünnungswärme. Bei der Auswertung wurde die HELMHOLTZsche Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (1a)$$

benutzt. Rechnet man die differentiale Verdünnungsarbeit und die Verdünnungswärme pro Kubikzentimeter Lösungsmittel, so geht die Gleichung in die Form

$$p - q = T \frac{dp}{dT} \quad (1b)$$

<sup>1)</sup> Zugleich 198. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen; 197. Mitteilung: STAUDINGER, „Zellstoff und Papier“, im Druck. <sup>2)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 1.

über. Da bei der Messung, wie unten näher ausgeführt wird, das Volumen der Lösung konstant gehalten wird (während sich ihre Zusammensetzung etwas ändert), heben sich die Effekte, die von der Wärmeausdehnung der Lösung herrühren, zum großen Teil auf, so daß man sie in erster Näherung vernachlässigen kann. Anschaulich läßt sich das dadurch begründen, daß man die osmotische Arbeitsleistung wie die eines sich ausdehnenden Gases auffaßt<sup>1)</sup>. Die Vorstellung des gelösten Stoffes als eines Gases ist zwar vom thermodynamischen Standpunkt aus nicht völlig korrekt; sie führt aber in verdünnten Lösungen<sup>2)</sup> praktisch zu keinen wesentlichen Widersprüchen zur Thermodynamik und stellt meist auch in quantitativer Hinsicht das Vorzeichen und die angenäherte Größe der wichtigsten Eigenschaften richtig dar. Im folgenden wird eine exakte Ableitung der Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und der Verdünnungswärme gegeben, und die Messungen mit ihr noch einmal durchgerechnet. Es zeigt sich dabei, daß die nach dem oben angegebenen Verfahren berechneten Verdünnungswärmen zwar korrelierturbedürftig, jedoch zur Orientierung durchaus geeignet sind.

Aus der Messung des osmotischen Druckes  $p$  einer Lösung bei zwei Temperaturen  $T'$  und  $T''$  läßt sich die molare, differentiale Verdünnungswärme  $-\Delta w_1$  nach der Gleichung

$$\Delta w_1 = \left[ \frac{\bar{v}_1' p' / T' - \bar{v}_1'' p'' / T''}{1/T' - 1/T''} \right]_{N_2 = \text{const}} \quad (1)$$

berechnen<sup>3)</sup>. Hier bedeutet  $\bar{v}_1$  das partielle Molvolum des Lösungsmittels in der Lösung; die gestrichenen Größen gehören zur niedrigeren, die doppelt gestrichenen zur höheren Temperatur. In der Theorie binärer Lösungen ist das wesentlichste Bestimmungsstück der Systeme das Molenverhältnis der beiden Komponenten. Daher ist auch die Gültigkeit der Gleichung (2) daran gebunden, daß die Zusammensetzung der Lösung bei beiden Temperaturen genau die gleiche ist, was durch den Index  $N_2 = \text{const}$  zum Ausdruck gebracht wurde ( $N_2$  = Molenbruch des Ge-

<sup>1)</sup> Die Verdünnungswärme erscheint dann als eine Art negativer JOULE-THOMSON-Effekt. <sup>2)</sup> Die untersuchten Lösungen enthielten 1 bis 3 Gew.-%, das ist bei dem hohen Molekulargewicht der gelösten Substanzen etwa  $10^{-4}$  Mol/Liter.

<sup>3)</sup> Gleichung (2) ergibt sich aus den Gleichungen XV, 7 und XVIII, 20, 21 der „Thermodynamik“ von LEWIS-RANDALL (Wien 1927).  $\Delta w_1$ , der differentiale, molare Wärmeinhalt des Lösungsmittels in der Lösung, bezogen auf reines Lösungsmittel, ist negativ, wenn die Verdünnungswärme positiv ist (wenn Erwärmung beim Verdünnen eintritt). Die Temperaturdifferenz  $T'' - T'$  darf nicht zu groß sein, da man sonst  $\Delta w_1$  zwischen den beiden Temperaturen nicht mehr als konstant ansehen kann.

ten). In dem Osmometer von HERZOG und SPURLIN<sup>1)</sup>, das z. B. BOISSONNAS und MEYER bei ihren Messungen benutzen, ist diese Beugung bei geeigneter Arbeitsweise weitgehend erfüllt, so daß man die Gleichung (2) unmittelbar anwenden kann<sup>2)</sup>. Jedoch führt die von BOISSONNAS und MEYER vorgenommene Anwendung dieser Gleichung auf die Messungen des Verfassers (bei denen das Volumen konstant gehalten wurde) zu fehlerhaften Resultaten, so daß für deren Auswertung eine abgeänderte Form der Gleichung benutzt werden muß.

Wie aus der früher gegebenen Beschreibung der Apparatur des Verfassers unmittelbar hervorgeht<sup>3)</sup>, kann sich die Lösung bei Erhöhung der Temperatur in der osmotischen Zelle nicht ausdehnen, da der Druck im Steigrohr dem entgegenwirkt. Es tritt daher eine Menge des Lösungsmittels durch die Membran aus, die gleich der Temperaturdifferenz entsprechenden Wärmeausdehnung ist<sup>4)</sup>. Es bleibt hierbei die Konzentration des gelösten Stoffes in Gramm pro Liter konstant, jedoch ändert sich  $N_2$ . Man kann daher in Gleichung (2) nicht den unmittelbar abgelesenen osmotischen Druck  $p''$  einsetzen, sondern muß einen korrigierten Wert benutzen, der zu einer Lösung mit gleichem  $N_2$  gehört, wie die, in der  $p'$  bestimmt wurde. Wir bezeichnen diesen Wert mit  $p''_{\text{kor}}$  und erhalten an Stelle von (2):

$$\Delta w_1 = \left[ \frac{\bar{v}_1' p' T' - \bar{v}_1'' p''_{\text{kor}} T''}{1 T' - 1 T''} \right]_{V = \text{const}} \quad (3)$$

Bezeichnen wir mit  $\Delta N_2$  die Veränderung des Molenbruches des gelösten, die durch die Wärmeausdehnung der Lösung in der oben beschriebenen Weise eingetreten ist, dann ist

$$p''_{\text{kor}} = p'' - \Delta N_2 \frac{dp''}{dN_2} \quad (4)$$

man ist offenbar

$$\Delta N_2 N_2 = \Delta V V = \alpha \Delta T, \quad (5a)$$

bei der wir in verdünnten Lösungen für  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels einsetzen können. Berücksichtigen wir die Ausdehnung der osmotischen Zelle, so haben wir statt  $\alpha$  die Differenz  $\alpha'$  der kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels und des Osmometermaterials zu setzen (eine Korrektur, die übrigens nicht stark ins Gewicht fällt) und erhalten dann

$$\Delta N_2 = N_2 \alpha' \Delta T. \quad (5b)$$

<sup>1)</sup> R. O. HERZOG und H. M. SPURLIN, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband 31) 239. <sup>2)</sup> Gleichung (2) ist identisch mit Gleichung (23) in der Arbeit

von CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER [Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 108]. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 317. <sup>4)</sup> Die Ausdehnung des Osmometers muß noch berücksichtigt werden.

Nach Einsetzen von (5b) in (4) ergibt sich

$$p''_{\text{kor}} = p'' - \alpha' \Delta T N_2 \frac{dp''}{dN_2},$$

$$p''_{\text{kor}} = p'' \left( 1 - \alpha' \Delta T \frac{dp''/p''}{dN_2/N_2} \right).$$

Berücksichtigen wir weiter, daß

$$\bar{v}'_1 = \bar{v}'_1 (1 + \alpha \Delta T) \quad (0)$$

ist, und daß ferner bei konstanter Temperatur und kleiner Konzentration der Komponente 2

$$dN_2/N_2 = dc/c \quad (0)$$

ist, so erhalten wir nach Einsetzen von (6), (7) und (8) in Gleichung (1)

$$\Delta w_1 = \left[ \frac{\bar{v}'_1 (p'/T' - k p''/T'')}{1/T' - 1/T''} \right]_{T' = \text{const}}, \quad (0)$$

worin

$$k = (1 + \alpha \Delta T) \left( 1 - \alpha' \Delta T \frac{dp/p}{dc/c} \right) \quad (1)$$

ist.

Der Quotient  $\frac{dp/p}{dc/c}$ , der bei idealen Lösungen verschwindet, muß bei den hier behandelten Lösungen experimentell aus der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes bestimmt werden. Es ergibt sich hierbei, daß er im Intervall von 1—3% innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist (vgl. Tabelle 2 dieser und Tabelle 2 der früheren Arbeit). Die Werte für die Korrekturgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Korrekturwerte.

Lösung	$\alpha \Delta T$	$\alpha' \Delta T$	$\frac{dp/p}{dc/c}$	$k$
Nitrocellulose in Aceton	0.0357	0.0343	1.60	0.979
Polystyrol in Toluol	0.0273	0.0258	1.53	0.987

Die Verdünnungswärmen sind dann nach folgenden Gleichungen berechnet:

Für Nitrocellulose

$$\Delta w_1 = \frac{72.7 (p'/T' - 0.979 p''/T'')}{1/T' - 1/T''}, \quad (9)$$

für Polystyrol

$$- \Delta w_1 = \frac{103 (p'/T' - 0.987 p''/T'')}{1/T' - 1/T''}. \quad (9)$$

Für  $\bar{v}'_1$  ist das Molvolumen des reinen Lösungsmittels eingesetzt. In verdünnten Lösungen homöopolarer Substanzen ist die Volumkontraktion

n bei weiterer Zugabe von Lösungsmittel so gering, daß der hierdurch entstehende Fehler weit unterhalb von 1% liegt. In der Tabelle 2 noch einmal die der Berechnung zugrunde gelegten osmotischen Drucke eingetragen.

Tabelle 2. Osmotische Drucke bei zwei Temperaturen.

Lösung	c in g/l	Osmotischer Druck · 10 <sup>3</sup> (Atm.)	
		bei 14·5° C	bei 39·5° C
Nitrocellulose in Aceton	10·0	5·86	6·27
	19·8	16·70	17·48
	29·6	29·68	30·88
Polystyrol in Toluol	9·9	4·60	4·91
	19·6	12·19	12·84
	29·0	21·86	22·88

In der Tabelle 3 sind die nach Gleichung (9a) und (9b) berechneten Verdünnungswärmen den Verdünnungsarbeiten gegenübergestellt. Ein Vergleich mit der Tabelle 5 der früheren Arbeit zeigt, daß die Berechnung nach Gleichung (1) Werte liefert, die zwar nicht genau sind, jedoch als erste Näherung gelten können. Es tritt jetzt noch deutlicher in Erscheinung, daß die Verdünnungswärme in allen Konzentrationen einen sehr wesentlichen Anteil der Verdünnungsarbeit ausmacht.

Tabelle 3. Differentiale Verdünnungsarbeit und Verdünnungswärme.

Nitrocellulose in Aceton			Polystyrol in Toluol		
c	Verd.-Arbeit	Verd.-Wärme	c	Verd.-Arbeit	Verd.-Wärme
a) In cal · 10 <sup>-5</sup> pro cm <sup>3</sup> Lösungsmittel.					
10	14·6	6·3	9·9	11·5	4·5
19·8	41·3	28·3	19·6	30·3	16·1
29·5	73·2	54·1	29·0	54·1	33·4
b) In cal · 10 <sup>-3</sup> pro Mol Lösungsmittel.					
10	10·6	4·5	9·9	11·9	4·7
19·8	30·0	20·6	19·6	31·2	16·6
29·5	53·2	39·3	29·0	55·7	34·4

In der Tabelle 4 (Tabelle 7 der früheren Arbeit) ist der Ver-  
h wiederholt, den osmotischen Druck unter der Annahme zu be-  
hnen, daß die Lösungen „regelmäßige“ sind, d. h., daß die Abwei-  
ungen von den für ideale Lösungen geltenden Gesetzen nicht auf  
sätzlichen Entropieeffekten beruhen, sondern auf den in der Ver-

dünnungswärme sich äußernden Kraftwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels. Wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde, gilt für den osmotischen Druck einer regelmäßigen Lösung

$$p_{\text{reg}} = \frac{RTc'}{M} + q. \quad (1)$$

( $c'$  = Konzentration in g/l Lösungsmittel,  $q$  = Verdünnungswärme pro  $\text{cm}^3$ ,  $M$  = Molekulargewicht des Gelösten). Ein Vergleich der beiden letzten Spalten von Tabelle 4 zeigt, daß die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen vollständig ist, während nach den Rechnungen der früheren Arbeit noch eine Differenz zwischen den nach (1) berechneten und den gemessenen osmotischen Drucken übrigblieb.

Tabelle 4. Für ideale und regelmäßige Lösungen berechnete osmotische Drucke verglichen mit den gemessenen (alles in  $\text{Atm} \cdot 10^{-3}$ , bei  $27^\circ$ ).

Lösung	$c'$	$RTc'/M$	$q$	$p$ (regelm.) nach (13)	$p$ (gemessen)
Nitrocellulose in Aceton	10	3.0	2.6	5.6	6.06
	20	6.0	11.5	17.5	17.07
	30	9.0	21.9	30.9	30.3
Polystyrol in Toluol	10	2.75	1.85	4.60	4.75
	20	5.50	6.65	12.15	12.5
	30	8.25	13.8	22.05	22.4

In der Tabelle 5 (Tabelle 8 der früheren Arbeit) ist die aus den Versuchen berechnete reale Verdünnungsentropie

$$(\Delta s_1)_{\text{real}} = \frac{p\bar{v}_1 + \Delta w_1}{T} \quad (1)$$

der Mischungsentropie

$$(\Delta s_1)_{\text{ideal}} = RN_2 \quad (1)$$

gegenübergestellt. Die Abweichungen der Entropie vom „idealen“ Wert liegen bis auf einen Meßpunkt innerhalb von 10%, was etwa der Fehlergrenze der Messung entspricht (vgl. die vorige Arbeit). Diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als in diesen Lösungen der osmotische Druck bereits zwei- bis dreimal so hoch ist, als er für eine ideale Lösung sein sollte. Dieser Effekt ist also allein auf Kraftwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels (Solvatation) zurückzuführen. Insbesondere ist dies von HALLER<sup>1)</sup> sowie von K. H. MEYER und LÜHDEMANN<sup>2)</sup> geäußert

<sup>1)</sup> W. HALLER, Kolloid-Z. 56 (1931) 257.    <sup>2)</sup> K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN, Helv. chim. Acta 18 (1935) 307.



sieht, daß die Erhöhung des osmotischen Druckes durch eine beständige Beweglichkeit der Molekülteile hervorgerufen wird, für die hier untersuchten Lösungen zweifellos nicht zutreffend, denn in diesem Fall müßte die Verdünnungsentropie größer als die Mischungsentropie sein<sup>1)</sup>.

Tabelle 5. Gegenüberstellung der experimentell nach (14) bestimmten und der idealen [nach (15) berechneten] differentialen, molaren Verdünnungsentropie ( $\Delta s_1$ ) (in cal pro °C pro Mol Lösungsmittel  $\cdot 10^{-3}$ ).

Lösung	Konzentration		Differentialle molare Entropie		Abweichung in %
	$c'$ (g/l)	$N_2 \cdot 10^5$	gef. nach (8a)	ber. nach (9a)	
Trockenzellulose in Aceton	10	0.90	2.05	1.8	+ 14
	20	1.80	3.45	3.7	- 7
	30	2.70	5.05	5.4	- 6.5
Polystyrol in Toluol	10	1.18	2.55	2.4	+ 6
	20	2.36	5.0	4.7	+ 6.5
	30	3.54	7.3	7.0	+ 4.5

BOISSONNAS und MEYER kommen, wie nicht anders zu erwarten, bei der Anwendung der Gleichung (2) auf die Messungen des Verdünnungsentropies zu Ergebnissen, die völlig von den oben angegebenen abweichen und ihnen übrigens selbst unwahrscheinlich vorkommen. Sie ziehen jedoch daraus nicht die Konsequenz, daß ihre Rechenweise fehlerhaft ist, sondern glauben die Meßwerte in Zweifel ziehen zu müssen. Zu diesem Zweck lesen sie aus den von mir angegebenen Tabellen einen zeitlichen Gang der Werte heraus. Ein solcher ist jedoch gar nicht möglich, da es sich in den Tabellen, wie übrigens aus dem Text deutlich hervorgeht, um eine Zusammenstellung unabhängiger Meßpunkte handelt<sup>2)</sup>.

Es zeigt sich somit, daß die Schlußfolgerungen, die in der früheren Arbeit von mir aus den Messungen gezogen wurden, nach den jetzt vorgelegten genaueren Rechnungen noch besser gestützt sind, als es ursprünglich der Fall zu sein schien.

<sup>1)</sup> Vgl. auch die Kritik der MEYER- und LÜHDEMANNschen Arbeit bei HÜCKEL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 753. <sup>2)</sup> Ein Gang der Werte kommt jedoch deshalb nicht in Betracht, weil bei meinen Versuchen — im Gegensatz zu denen von BOISSONNAS und MEYER — nur völlig konstante Einstellungen zur Auswertung herangezogen wurden.

## Elektronenbeugungsversuche an Dihalogenderivaten des Cyclohexans.

Von

J. G. Gudmundsen und O. Hassel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 38.)

Es werden, anknüpfend an frühere Untersuchungen des Osloer Physikalisch-chemischen Institutes über Molekülbau von Cyclohexanderivaten, Resultate von Elektronenbeugungsversuchen an Dämpfen einiger dihalogensubstituierter Cyclohexane mitgeteilt.

Mehrere Derivate des Cyclohexans, darunter auch einige Dihalogenide, sind im Laufe der letzten Jahre in unserem Institut Gegenstand physiko-chemischer Untersuchungen gewesen, die das Ziel verfolgten, Erfahrungen bezüglich des Baues, bzw. der Beweglichkeit des Kohlenstoffringes in den verschiedenen Verbindungen zu sammeln<sup>1)</sup>. Besonders eindeutige Resultate wurden im Falle der hochschmelzenden Dihalogenide erhalten, die in Lösung kein Dipolmoment zeigten. Die Röntgenanalyse des Bromids und des Jodids zeigte, daß die betreffenden Moleküle im kristallisierten Zustande zentrosymmetrisch gebaut sind. Weiter wurde gefunden, daß das Jodid einen  $J-J$ -Abstand innerhalb des Moleküls von entweder  $5.85 \text{ \AA}$  oder  $7.02 \text{ \AA}$  haben muß. H. DE LASZLO, dem wir eine Reihe unserer Präparate für Elektronenbeugungsversuche zur Verfügung stellten, hat später in einer Diskussionsbemerkung zu dem Vortrage des einen von uns auf der Tagung der „Faraday Society“ Oxford 1934<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß er aus Elektronenbeugungsaufnahmen des Dampfes den Abstand  $7.0 \text{ \AA}$  ab-

<sup>1)</sup> Neuere, vor allem röntgenographische Untersuchungen des Cyclohexans selbst sollen demnächst aus unserem Institut publiziert werden. Es hat sich leider herausgestellt, daß die Deutung des DEBYE-Diagramms des kubischen Cyclohexans (HASSEL und KRINGSTAD, Tidsskr. f. Kjemi og Bergvesen 10 (1930) 128, Chem. Zbl. 1931 (I), 893) nicht richtig war. Dies ist der Grund dafür, daß die Röntgenanalyse damals nicht durchführbar war. Vgl. weiter O. HASSEL und E. NAESHAGEN, Tidsskr. f. Kjemi og Bergvesen 10 (1930) 126, Chem. Zbl. 1931 (I), 893; O. HASSEL, Z. Elektrochem. 37 (1931) 540; O. HASSEL und E. NAESHAGEN, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 373; E. HALMÖY und O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 472; (B) 16 (1932) 234; (B) 17 (1932) 258; O. HASSEL und E. NAESHAGEN, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 434. <sup>2)</sup> Trans. Faraday Soc. Dipole Moments, A general Discussion (1934) 876.

len konnte. Hiernach hätte somit unsere zweite, von uns als die wahrscheinlichere bezeichnete Alternative eine interessante Stütze erhalten, und das Molekül hätte die „Treppenform“ mit den *J*-Atomen in den Lagen 1 und 4<sup>1</sup>).

Da, soweit uns bekannt, keine weiteren Mitteilungen H. DE LASZLOS über diese Verbindungen erschienen sind, haben wir einige elektroneninterferometrische Versuche auch an Dämpfen der dihalogenierten Cyclohexane angestellt, deren wichtigste Ergebnisse wir hier bringen möchten. Zunächst wurden die drei hochschmelzenden Verbindungen  $H_{10}Cl_2$  (Smp. 102°),  $C_6H_{10}Br_2$  (Smp. 111°) und  $C_6H_{10}J_2$  (Smp. 142°) untersucht. In sämtlichen Fällen wurde eine außerordentlich gute Übereinstimmung sowohl der Lagen wie der Intensitätsverhältnisse beobachteten Maxima und Minima mit den berechneten Kurven erhalten, wenn bei der Berechnung die „Treppenform“ mit genauer tetraedrischer Verteilung der Kohlenstoffvalenzen zugrunde gelegt wurde und die Atomabstände  $C-Cl=1.76 \text{ \AA}$ ,  $C-Br=1.93 \text{ \AA}$  und  $C-J=2.12 \text{ \AA}$  eingesetzt wurden. Wurden die Halogenatome statt 1 und 4' in 1' und 4 (vgl. oben) angebracht, so ging die Übereinstimmung verloren. Eine Bestimmung der Halogenabstände unabhängig von bestimmten Annahmen bezüglich der C-Atomlagen ist natürlich nicht möglich; dies gilt auch für das Jodid. Es dürfte wohl hiernach als recht sicher gelten, daß jedenfalls die überwiegende Mehrzahl der Moleküle der drei hochschmelzenden Dihalogenide nach Verdampfen in der langgestreckten, hochsymmetrischen Form vorliegen, ein Ergebnis, welches mit unseren früheren röntgenstallographischen und Dipoluntersuchungen in bester Übereinstimmung steht<sup>2</sup>).

Außer den obenerwähnten Dihalogeniden sind noch mehrere hergestellt worden. Ein Dijodid vom Smp. 67.5° ist von HALMÖY und HASSEL dargestellt und in bezug auf das Dipolmoment untersucht worden. Wir stellten diese Verbindung neu her und nahmen Elektronenbeugungsdiagramme des Dampfes auf. Ein tieferschmel-

<sup>1</sup>) Vgl. Fig. 2 der Abhandlung HALMÖY und HASSEL, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 234.

<sup>2</sup>) Wir möchten in diesem Zusammenhange noch bemerken, daß auch im Falle des 1,2,4,5-Tetrabromcyclohexans vom Smp. 186° die röntgenstallographischen Resultate von HALMÖY und HASSEL durch hiesige Elektronenbeugungsversuche bestätigt werden konnten. Wir hoffen bald Gelegenheit zu bekommen, die vorläufigen Angaben über diese Substanz (Trans. Faraday Soc., in press, S. 875) in einer ausführlicheren Mitteilung zu ergänzen.

zendes Dibromid ist von ZELINSKY und KOZESCHKOW<sup>1)</sup> dargestellt worden, die den Smp. 48° angeben. Das von uns dargestellte Präparat hatte den etwas niedrigeren Smp. 45°. Auch der nach Entfernen der beiden kristallisierten Dibromide übrigbleibende Anteil hat die Zusammensetzung  $C_6H_{10}Br_2$  und ist vielfach als eine definierte Substanz angesehen worden. Das von uns untersuchte Präparat zeigte einen Siedepunkt von 125° bis 26° bei 20 mm Druck.

Man findet in der Literatur recht abweichende Angaben betreffend der Stellung der Halogenatome in diesen tiefer schmelzenden Halogeniden. Die Darstellungsweise aus Diolen und starken Halogenwasserstoffsäuren gibt nämlich keine Sicherheit in bezug auf die Stellung der Halogenatome. Es scheint doch recht sicher zu sein, daß alle in Frage kommenden Verbindungen 1,3- oder 1,4-Derivate sind. Das Endergebnis unserer Untersuchungen steht insofern damit

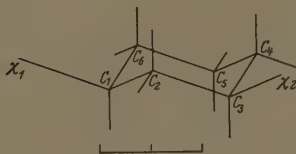


Fig. 1.

in Übereinstimmung, als wir unter der Annahme eines „treppenförmigen“ Kohlenstoffgerüsts mit recht großer Sicherheit zeigen konnten, daß das Jodid (Smp. 67,5°) und das Bromid (Smp. 45°) analoge Verbindungen sind und zwar 1,3-Derivate der in Fig. angegebenen Art. Die Diagramme der

oben erwähnten flüssigen Substanz von der Formel  $C_6H_{10}Br_2$  ließe sich — immer unter Voraussetzung des symmetrischen Kohlenstoffgerüsts — am besten auf Grund der Annahme deuten, daß ein 1,4-Verbindung vorliegt, in der die Br-Atome die Lagen 1 und 4 einnehmen<sup>2)</sup>.

In den Tabellen 1 bis 6 sind die experimentell gewonnenen  $s$ -Werte der sechs untersuchten Substanzen zusammengestellt<sup>3)</sup>. Für wird gleichzeitig die Zahl der in jedem Falle verwendeten Platten sowie die äußeren Grenzen des  $s$ -Wertes angegeben. In den Fig. 2 bis 4 sind die „theoretischen visuellen“ Streukurven aufgezeichnet, die unter den oben näher präzisierten Voraussetzungen berechnet sind. Die Lagen der tatsächlich beobachteten Maxima und Minima sind durch senkrechte voll ausgezogene — Maxima — oder gestrichelte Linien — Minima — angegeben.

<sup>1)</sup> N. D. ZELINSKY und K. A. KOZESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1102.

<sup>2)</sup> Vgl. Fig. 2 der Arbeit von HALMÖY und HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 234.

<sup>3)</sup>  $s = 4\pi (\sin \vartheta / \lambda)$ .

Tabelle 1. Dijodcyclohexan (Smp. 142°).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
2	1		2'02	1'99— 2'05
2		1	2'44	2'42— 2'46
5	2		2'98	2'92— 3'00
5		2	3'54	3'51— 3'60
5	3		4'70	4'64— 4'72
5		3	5'13	5'06— 5'20
5	4		5'67	5'66— 5'70
5		4	6'06	6'00— 6'12
5	5		6'58	6'56— 6'61
5		5	6'96	6'92— 7'02
5	6		7'47	7'44— 7'50
5		6	8'07	8'02— 8'15
5	7		9'10	9'06— 9'18
1		7	9'56	9'56
5	8		10'21	10'15—10'26
5	9		11'06	11'00—11'09
5	10		11'98	11'91—12'03
5	11		13'00	12'95—13'04

Fig. 2.

a)  $C_6H_{10}Cl_2$  (Smp. 101°).b)  $C_6H_{10}J_2$  (Smp. 142°).c)  $C_6H_{10}Br_2$  (Smp. 111°).

Die Maxima sind alle breit, Maximum 2 am stärksten, Maximum 1 etwas schwächer; Maxima 3 und 4 bedeutend schwächer als die beiden ersten. Die Maxima 5, 6 und 7 sind noch viel schwächer, aber untereinander etwa gleich.

Die Maxima 2, 3, 5, 7 und 11 sind auffällig, vor allem 2 und 3, Maximum 11 runter das schwächste. Maximum 1 weniger deutlich, wohl wegen der dieser Stelle herrschenden starken Grundschwärzung.

Am stärksten sind die Maxima 2, 3, 6, 7 und 11, davon jedoch 2 und 3 deutlich stärker als die anderen, aber untereinander etwa gleich stark. Die Maxima 5 und 6 bilden eine Bande mit

der Schwärzung etwa wie Maximum 7; es ist jedoch deutlich erkennbar, daß zwei Maxima vorhanden sind.

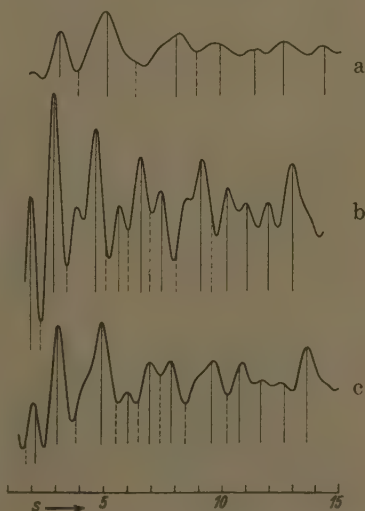
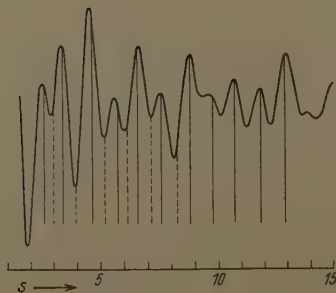


Tabelle 2. Dibromcyclohexan (Smp. 111°).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
9		1	1'76	1'70—1'80
5	1		2'16	2'10—2'18
11	2		3'09	3'04—3'16
9		3	3'97	3'90—4'03
11	3		4'93	4'85—5'01
9		4	5'54	5'47—5'57
11	4		6'02	5'98—6'07
7		5	6'47	6'41—6'57
11	5		6'94	6'88—7'01
7		6	7'36	7'33—7'40
11	6		7'83	7'76—7'91
9		7	8'44	8'34—8'55
11	7		9'55	9'48—9'60
4		8	10'19	10'10—10'26
10	8		10'71	10'62—10'78
9	9		11'63	11'58—11'68
10	10		12'65	12'56—12'70
10	11		13'61	13'55—13'70

Tabelle 3. Dichlorcyclohexan (Smp. 101°).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
5	1		3'20	3'18—3'24
5		1	3'96	3'95—3'98
5	2		5'17	5'12—5'23
5		2	6'35	6'28—6'42
5	3		8'04	8'01—8'08
4		3	8'90	8'86—8'95
5	4		9'88	9'80—9'98
5	5		11'36	11'30—11'39
5	6		12'60	12'50—12'71
4	7		14'35	14'20—14'42

Fig. 3.  $C_6H_{10}J_2$  (Smp. 67'5°).

Die Maxima 1 und 2 bilden eine Bande von ungefähr der gleichen Schwärzung wie das Maximum 3; auf einigen Platten sind die beiden Maxima 1 und 2 jedoch gut verneßbar. Die übrigen Maxima sind schwächer, darunter jedoch 5, 7 und 11 recht kräftig.



Tabelle 4. Dijodcyclohexan (Smp. 67·5°).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
6	1		2·55	2·48— 2·58
3		1	2·96	2·90— 3·01
5	2		3·33	3·24— 3·39
6		2	3·92	3·89— 4·02
7	3		4·58	4·56— 4·67
6		3	5·18	5·15— 5·24
7	4		5·70	5·56— 5·76
6		4	6·13	6·01— 6·17
7	5		6·55	6·50— 6·58
6		5	7·13	7·10— 7·18
3	6		7·58	7·49— 7·64
2		6	8·26	8·20— 8·32
7	7		8·83	8·73— 8·93
2	8		9·79	9·71— 9·87
3	9		10·74	10·66— 10·78
3	10		11·86	11·79— 11·90
4	11		12·94	12·85— 13·03

Tabelle 5. Dibromcyclohexan (Smp. 45°).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
5	1		3·05	2·98— 3·11
3		1	4·13	4·07— 4·19
5	2		4·83	4·80— 4·86
3		2	5·50	5·45— 5·53
6	3		5·90	5·85— 6·00
6	4		6·99	6·90— 7·05
5	5		7·97	7·94— 8·01
3		5	8·65	8·57— 8·71
6	6		9·37	9·32— 9·44
3		6	9·90	9·80— 9·97
2	7		10·44	10·39— 10·49
5	8		11·06	11·04— 11·08
3	9		12·29	12·26— 12·30
5	10		13·61	13·56— 13·67

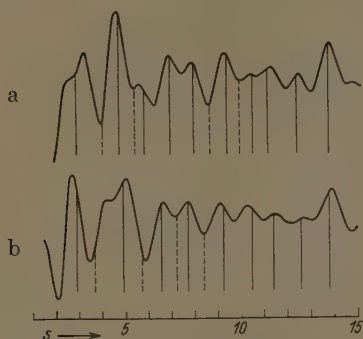


Fig. 4.

a)  $C_6H_{10}Br_2$  (Smp.  $45^\circ$ ).b)  $C_6H_{10}Br_2$  (Kp.  $125^\circ$  bei 20 mm).

a) Die Maxima 1 und 2 sind sehr kräftig, das Maximum 1 recht breit. Die anderen Maxima noch deutlich außer 7, 8 und 9, die sehr schwach sind.

b) Die Maxima 1 und 2 sind auch hier besonders kräftig, aber das Maximum 1 ist hier breit. Die Reihenfolge der übrigen Maxima ist: 5, 3, 4, 6, 7 und 8 sind sehr schwach.

Tabelle 6. Dibromcyclohexan (Kp.  $125^\circ$  bis  $126^\circ$ , 20 mm).

Zahl der Platten	Maximum	Minimum	Durchschn. s-Wert	Grenzen
5	1		2.98	2.92—3.06
4		1	3.74	3.72—3.80
5	2		4.97	4.95—5.05
6		2	5.73	5.62—5.78
4	3		6.58	6.53—6.64
3		3	7.25	7.15—7.36
5	4		7.71	7.66—7.80
6		4	8.38	8.29—8.43
7	5		9.24	9.18—9.30
1		5	9.88	9.88
4	6		10.47	10.38—10.52
4	7		11.38	11.32—11.42
4	8		12.54	12.42—12.70
7	9		13.74	13.70—13.80

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung  
Mai 1938.

# Über die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff auf metallischem Palladium.

Von

T. Tucholski.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 38.)

Es wurde die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf einem Palladium-  
h für stöchiometrische Gasmischungen unter einem Gesamtdruck von 8 mm Hg  
(0.5) im Temperaturintervall 230° bis 380° C untersucht und mit der Reaktion  
v Deuterium und Sauerstoff verglichen.

Folgendes konnte festgestellt werden:

1. Oberhalb 200° C wurde ein Temperaturkoeffizient kleiner als eins (0.94)  
bachtet; mit Annäherung an 380° C weisen die Reaktionsgeschwindigkeiten  
er kleinere Werte auf.

2. Es existieren zwei voneinander ganz verschiedene Reaktionsarten, die mit  
Reihenfolge der Einführung des Wasserstoffes und Sauerstoffes in das Reaktions-  
g mit dem Katalysator verknüpft sind; die Einführung des Wasserstoffes vor  
Sauerstoff führt zu einer Reaktion nullter Ordnung, dagegen gibt die Ein-  
führung des Wasserstoffes nach dem Sauerstoff die Reaktionen erster Ordnung.

3. Aus dem Vergleich der Reaktionen des Wasserstoffes und des Deuteriums  
t hervor, daß sich beide Isotope oberhalb 200° C in den Reaktionen nullter Ord-  
g mit Sauerstoff gleich schnell verbinden, dagegen reagiert der Wasserstoff  
den Reaktionen erster Ordnung um etwa 10% schneller als das Deuterium.

Es wurden für beide Reaktionsarten zwei verschiedene Mechanismen für die  
lladiumwasserstoff- und die Palladiumsauerstoff-Oberfläche abgeleitet.

## 1. Einführung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Reaktion von Wasser-  
ff mit Sauerstoff auf Metalloberflächen haben die Auffassung auf-  
nmen lassen, daß die Grundlage für die Reaktion die aufeinander-  
ende Oxydation der Metalloberfläche und die Reduktion der  
dierten Fläche ist<sup>1)</sup>. Dieser einfache Mechanismus berücksichtigt  
och nicht die Existenzmöglichkeit von tieferen Prozessen bei  
lladium, die mit der Lösbarkeit des Wasserstoffes und der Bildung  
scheidenphasischer Lösungen im System  $Pd/H^2$ ) verbunden sind.

1) D. L. CHAPMAN und G. GREGORY, Proc. Roy. Soc. London (A) **147** (1934) 68.  
L. J. GILLESPIE und F. P. HALL, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1207. GILLESPIE  
L. S. GALSTAUN, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2565. B. LAMBERT und S. GATES,  
Proc. Roy. Soc. London (A) **108** (1925) 456. A. SIEVERTS und H. BRÜNING, Z. physik.  
chem. (A) **163** (1932) 409. A. SIEVERTS und H. HAGEN, Z. physik. Chem. (A) **174**  
(1935) 247. A. SIEVERTS und G. ZAPF, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359.

Gewisse, vom Verfasser früher<sup>1)</sup> beschriebene Erscheinungen weisen darauf hin, daß im letzteren Falle ein komplizierterer Reaktionsmechanismus auftritt. Solche Tatsachen wie: 1. charakteristische Krümmungen der Kurven für die Reaktionsgeschwindigkeit, dargestellt als Funktion des während der Reaktion variablen Druckes, 2. Abfall des Temperaturkoeffizienten in der Nähe von 200° C, 3. Verringerung des relativen Quotienten aus der Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes und des Deuteriums mit Sauerstoff ( $V_H/V_D$ ) von 1.85 (20° C) auf 1.1 (200° C)<sup>1)</sup>, 4. Differenzen in der relativen Aktivierungsenergie für die Reaktionen beider Isotope<sup>1)</sup>  $\Delta E = 0.8$  kcal/Mol lassen die Meinung aufkommen, daß die Reaktion unter 200° C von Dissoziations- und Diffusionsprozessen des Wasserstoffes in den oberflächenschichten des Palladiums bestimmt wird. Diese Prozesse führen zur Bildung von Palladiumhydrid und zu Reaktionen desselben mit Sauerstoff, dagegen tritt oberhalb 200° C bei Näherung an 300° C der Einfluß der Dissoziation und Migration beider Gase auf der Palladiumoberfläche immer deutlicher hervor.

In vorliegender Arbeit wurde die Reaktion  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  unter stöchiometrischen Bedingungen für den Gesamtdruck von 8 mm Hg zwischen 230° und 380° C untersucht, abhängig davon, in welcher Reihenfolge der Wasserstoff und Sauerstoff in das mit einer Palladiumblech als Katalysator versehene Reaktionssystem eingeführt wurden. Auch wurden die Reaktionen beider Wasserstoffisotope miteinander verglichen.

## 2. Experimenteller Teil.

1. Versuchsanordnung. Die Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Der Sauerstoff und Wasserstoff wurde mit kalibrierter Büretten abgemessen und durch den Kapillarahn *K* in das etwa 400 cm<sup>3</sup> fassende Reaktionsgefäß *V*, in dem sich ein  $3.5 \times 2.5 \times 0.01$  cm großes Palladiumblech *Pd* befand, eingeführt. Die aus einem 3 mm dicken Röhrchen angefertigte Ausfrieretasche *A*<sub>1</sub> und das Goldblech *Au* schützten den Katalysator vor Hg-Dämpfen und Abdichtungsfetten. Das Reaktionswasser kondensierte sich im Gefäß *A*<sub>2</sub>, wobei *A*<sub>1</sub> und *A*<sub>2</sub> mit flüssiger Luft gekühlt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus dem Druckabfall bestimmt, der mit dem BOURDONSchen Glasmanömeter *M* nach der Spiegelablesungsmethode

<sup>1)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 284, 340.  
Roczniki Chemii 17 (1937) 284.

<sup>2)</sup> T. TUCHOLSKI

mit einem Fehler von  $\pm 0.025$  mm *Hg* gemessen werden konnte. Das Reaktionsgefäß wurde durch einen elektrischen Ofen mit  $\pm 0.5^\circ$  C Genauigkeit erwärmt. Es wurde darauf geachtet, daß der Teil zwischen den Hähnen  $K$  und  $K_1$  und dem Gefäß  $V$  möglichst klein ist (etwa 20 cm<sup>3</sup>), was besonders wichtig ist, da sonst beim Durchgang der Gase durch die gekühlten Röhrchen eine Aufteilung in der Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung erfolgen konnte, was zur Bildung von nichtstöchiometrischen Mischungen in verschiedenen Teilen des Reaktionssystems geführt hätte. Der Reaktionsteil der Apparatur sowie die zur Gasgewinnung und Reinigung bestimmten Teile bestanden aus Quarzglas und waren zu einem Ganzen zusammen geschmolzen. Vor Beginn der Versuche wurde die Apparatur sehr gründlich mit Hilfe einer dreistufigen Diffusionspumpe ausgepumpt und mit leuchtender Flamme erhitzt.

Der auf elektrolytischem Wege aus 30% *NaOH* erhaltene Wasserstoff wurde durch Gefäße mit palladisiertem Kupfer (280° C), Phosphorpentoxyd und aktiver Kohle (−180° C) und durch eine Palladiumröhre hindurchgeleitet. Der schwere Sauerstoff wurde elektrolytisch in einem Krogenerator<sup>1)</sup> aus 30% *NaOD* erhalten, welcher durch Einwirkung von destilliertem Wasser auf 99.6% *D*<sub>2</sub>*O* vorbereitet. Das Deuteriumoxyd wurde von der Norsk-Hydroelektrisk Kvaelfstofaktienselskab geliefert.

Der Sauerstoff wurde aus chemisch reinem Merckschen Kaliumpermanganat gewonnen, mit Natronkalk gereinigt und durch Auswaschen der gasförmigen Verunreinigungen mit flüssiger Luft gesäubert.

2. Die Aktivität des Palladiums. Das Palladium ist empfindlich für Vergiftungen mit Substanzen, die an der Reaktion teilnehmen oder durch sie entstehen. Dem Vordringen fremder Gifte kann durch Anbringung entsprechender Ausfrierfächer oder Adsorp-

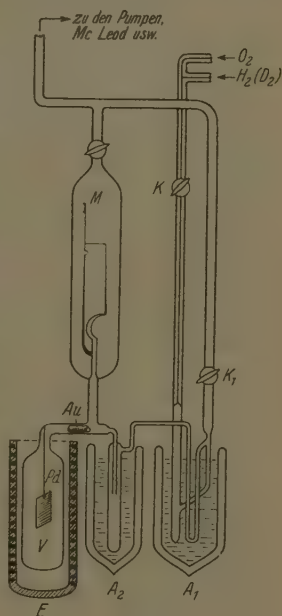


Fig. 1.

<sup>1)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 340.

tionsreagenzien Einhalt geboten werden. Bei Reaktionen unterhalb  $200^{\circ}\text{C}$  füllt sich das Innere und die Oberfläche schnell mit Wasserstoff an, der unter gewissen Bedingungen<sup>1)</sup> die Reaktion beschleunigt<sup>2)</sup>. Manchmal jedoch besetzt der Wasserstoff die Wege, auf denen sein Reaktionspartner zur Metalloberfläche gelangt, und es macht sich eine Inhibition<sup>3)</sup> oder Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit<sup>2)</sup> bemerkbar. Frühere Untersuchungen<sup>4)</sup> haben ergeben, daß der scheinbare Aktivitätsschwund durch Durchführung einer oder mehrerer Reaktionen oberhalb  $300^{\circ}\text{C}$  entfernt werden kann. Um Fehler zu vermeiden und Vergleichsmöglichkeiten für die erhaltenen Resultate zu haben, ist eine stetige Kontrolle der Aktivität des Palladiums<sup>4)</sup> unbedingt nötig. Oberhalb  $200^{\circ}$  bis  $380^{\circ}\text{C}$  ist die stetige Kontrolle unnötig, da durch genaue Auspumpung des Palladiums zwischen den Reaktionen genügend genaue Meßreihen erhalten werden können. Für die Reaktion  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2$ <sup>5)</sup> kann dies durch Vergleich dreier aufeinanderfolgender und in der Halbwertszeit bei  $380^{\circ}\text{C}$  beobachteten Geschwindigkeitswerte von 0,188, 0,183 und 0,194 erläutert werden; auch trifft dies für die willkürlichen Geschwindigkeitswerte 0,214, 0,211, 0,190 und 0,208 bei  $260^{\circ}\text{C}$  zu. Bei  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ <sup>5)</sup> treten etwas größere Unterschiede auf. Bei  $260^{\circ}\text{C}$  wurden in willkürlichen Fällen die Geschwindigkeiten 0,146, 0,131, 0,154 und 0,145 beobachtet, dagegen bei Serienreihen 0,146, 0,149, 0,139, 0,145.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit. Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei Drucken von der Ordnung 8 bis 30 mm Hg unterhalb  $200^{\circ}\text{C}$  unabhängig von der Einführungsfolge der Reagenzien, im Laufe von 80% des Vorganges, Reaktionen beobachtet werden, die mit der Gleichung der nullten Ordnung übereinstimmen und für die  $dx/dt \approx \text{const}$  ist. Die Reaktionen zweiter Art<sup>5)</sup> geben etwa um 10% größere Geschwindigkeiten als die Reaktionen erster Art, allerdings ändert sich das Bild nach Überschreitung von  $200^{\circ}\text{C}$ . In einer Probeserie wurde nach Gleichgewichtsein-

<sup>1)</sup> P. ANDERSON, J. chem. Soc. London **121** (1922) 1153. <sup>2)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii **17** (1937) 284. <sup>3)</sup> D. L. CHAPMAN und G. GREGORY, Proc. Roy. Soc. London (A) **147** (1934) 68. <sup>4)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii **17** (1937) 284, 340. <sup>5)</sup> Unter der Reaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  oder der Reaktion erster Art verstehen wir die Reaktion, bei der in das Reaktionsgefäß *V* zuerst Wasserstoff und dann erst Sauerstoff eingeführt wird, dagegen wird bei  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2$  oder der Reaktion zweiter Art der Sauerstoff vor dem Wasserstoff eingelassen. Dieser Unterschied mußte gemacht werden, da in beiden Fällen Reaktionen verschiedener Ordnung auftreten.



llung auf der Katalysatoroberfläche und nach Einführung des ten Wasserstoffes  $dx/dt \approx \text{const}$  beobachtet. Die Reaktions- geschwindigkeit wird befriedigend durch die Gleichung für die Reak- tionen der nullten Ordnung mit  $V = dx/dt = \text{const}$  dargestellt. In Tabelle 1 sind die Ablesungszeiten  $t$  und die entsprechenden Druck- fälle  $-\Delta p$  mm Hg zusammengestellt. Die daraus als Druck- änderungen pro Zeiteinheit bestimmten  $dx/dt$  ( $dx/dt = -\Delta p/\Delta t$ ) be- tragen bei  $360^\circ \text{C} \approx 0.13$  und bei  $260^\circ \text{C} \approx 0.15$ . Die Einführung des Sauerstoffes vor dem Wasserstoff führt zu einer Reaktion von stetig fallendem  $dx/dt$ . Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich ganz gut durch eine Gleichung monomolekularer Reaktionen dar- stellen. Die Messungsergebnisse für diesen Typ, bezogen auf  $360^\circ$  und  $260^\circ \text{C}$ , sind in Tabelle 2 zusammengestellt und die Geschwindigkeits- effizienten durch Einsetzung der entsprechenden Druckwerte in die Gleichung  $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$  berechnet. Es ergab sich bei etwa  $360^\circ \text{C}$   $k \approx 0.045$  und bei  $260^\circ \text{C}$   $k \approx 0.046$ .

Die erwähnten Reaktionstypen werden im untersuchten Tem- peraturintervall oberhalb  $200^\circ \text{C}$  beobachtet. In Fig. 2 sind Beispiele bei  $290^\circ$  und  $330^\circ \text{C}$  dargestellt, wobei die Druckänderungen der Gase ( $-p$  mm Hg) während der Reaktion auf  $0^\circ \text{C}$  reduziert worden

Tabelle 1.  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  1).

$t$ min	360°C		260°C	
	$-\Delta p^2)$ mm Hg	$k = \frac{dx}{dt} = -\frac{\Delta p}{\Delta t}$ mm Hg/min	$-\Delta p^2)$ mm Hg	$k = \frac{dx}{dt} = -\frac{\Delta p}{\Delta t}$ mm Hg/min
$1/3$	1.425		1.91	
1	0.110	0.220	0.153	0.306
$2 1/3$	0.230	0.153	0.255	0.170
5	0.317	0.123	0.242	0.151
$7 1/3$	0.274	0.110	0.400	0.168
10	0.373	0.150	0.372	0.150
15	0.680	0.136	0.763	0.153
20	0.671	0.134	0.741	0.148
25	0.708	0.142	0.766	0.153
30	0.677	0.135	0.760	0.152
35	0.611	0.122	0.702	0.141
40	0.554	0.111	0.579	0.116
45	0.630	0.126	0.242	0.049
50	0.220	0.044		

1) Vgl. Anm. 5, S. 336.

2) Der Druck ist reduziert auf  $0^\circ \text{C}$ .

Tabelle 2.  $O_2 + 2 H_2^1)$ .

t min	360° C			260° C		
	$-\Delta p^2)$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{p_0}{p_0 - p_t}$	$-\Delta p^2)$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{p_0}{p_0 - p_t}$
	mm Hg	mm Hg/min		mm Hg	mm Hg/min	
$\frac{1}{2}$	1.92		0.254	2.09		0.285
1	0.218	0.436	0.144	0.29	0.58	0.160
$2\frac{1}{2}$	0.434	0.289	0.051	0.42	0.28	0.077
5	0.708	0.285	0.049	0.605	0.242	0.050
$7\frac{1}{2}$	0.570	0.228	0.040	0.475	0.190	0.043
10	0.523	0.212	0.038	0.510	0.204	0.040
15	0.840	0.188	0.034	0.835	0.167	0.034
20	0.767	0.153	0.034	0.960	0.192	0.037
25	0.659	0.132	0.037	0.635	0.127	0.041
30	0.526	0.105	0.043	0.512	0.102	0.051
35	0.330	0.066	0.060	0.403	0.080	
40	0.08	0.016	0.076			

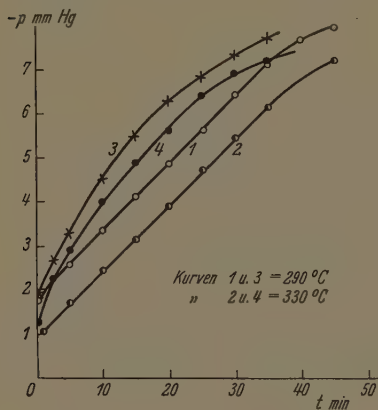


Fig. 2.

sind. Die Reaktionen erster Art verlaufen immer linear (Kurven 1 und 2), für sie ist  $dx/dt = \text{const}$  dagegen fällt  $dx/dt$  bei den Reaktionen zweiter Art (Kurven 3 und 4); etwa 20 Minuten nach Beginn der Reaktion macht sich eine positive Abweichung der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  bemerkbar.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  bei den Reaktionen gleicher Art in verschiedenen Temperaturen, so ergibt sich, daß sie in tiefen Tempera-

turen größer sind (vgl.  $k$  bei 360° und 260° C in Tabelle 1 oder mit der Krümmung der Kurven in Fig. 2), demzufolge erfährt der Temperaturkoeffizient oberhalb 200° C eine Verminderung infolge der

1) Vgl. Anm. 5, S. 336. 2) Der Druck ist reduziert auf 0° C. 3) Ohne diese Abweichung vorläufig quantitativ zu untersuchen, kann gesagt werden, daß der Koeffizient  $k$  wahrscheinlich die Summe zweier anderer Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  ist, die zwei gleichzeitig verlaufenden Prozessen auf der Katalysatoroberfläche entsprechen. Der eine hat am Anfang der Reaktion die Oberhand, wird aber mit der Zeit vom anderen abgelöst, dessen Einfluß sich am Ende der Reaktion bemerkbar macht.

kleinlichen Änderungen der Oberflächenbedingungen. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der katalytischen Sättigung des Äthylens mit Wasserstoff auf Nickel<sup>1)</sup>, Eisen<sup>2)</sup> und Kupfer<sup>3)</sup> beobachtet und auch bei ungesättigten Olefinsäuren auf Platin<sup>4)</sup>. Durch Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitsänderungen im untersuchten Intervall kann eine Vermutung ausgesprochen werden, daß der Temperaturkoeffizient für die Reaktionen beider Typen  $< 1$  ist, und im Zusammenhang damit die Aktivierungsenergie mit der Temperaturerhöhung abnehmen wird.

Die systematisch durchgeführten Messungen bestätigen die Existenz der Verminderungen. In einer Meßreihe wurde bei gleicher Temperatur die Reaktion erster und unmittelbar darauf die Reaktion zweiter Art durchgeführt. Für die bei verschiedenen Temperaturen von 260° bis 360° C durchgeführten Vergleiche ergaben sich Resultate, aus denen die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  der Reaktionen und die denselben entsprechenden und in Tabelle 3 zusammengestellten Geschwindigkeiten  $dx/dt$  berechnet wurden<sup>5)</sup>.

Tabelle 3.

Reaktion	260° C		290° C		320° C		350° C	
	$\tau_{1/2}$ min	$dx/dt$	$\tau_{1/2}$ min	$dx/dt$	$\tau_{1/2}$ min	$dx/dt$	$\tau_{1/2}$ min	$dx/dt$
erster Art . .	19	0'154	18'5	0'146	18'5	0'146	18'5	0'135
zweiter Art . .	12	0'225	9	0'199	8'5	0'207	7'5	0'204

In den Reaktionen erster Art fällt  $dx/dt$  von 0'154 auf 0'135, in den Reaktionen zweiter Art von 0'225 auf 0'204.

Die Meßreihe für die Reaktionen zweiter Art (Tabelle 4) ergab, daß sich das für die Zeit  $\tau_{1/2}$  bestimmte  $dx/dt$  oberhalb 278° C ganz

1) E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London 121 (1922) 309. T. TUCHOLSKI und E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London 1935, 1701. 2) R. KLAR, Z. physik. Chem. 127 (1934) 319. 3) R. N. PEASE und A. WHEELER, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1144. 4) E. B. MAXTED und CH. H. MOON, J. chem. Soc. London 1935, 40; 1936, 635. 5) Die Durchführung der Berechnung auf Grund der Halbwertszeitenänderungen  $\tau_{1/2}$  ist nicht angezeigt, da in jeder Reaktion ein Anfangs Stadium beobachtet wird bis zur Gleichgewichtseinstellung auf der Katalysatoroberfläche mit sehr unregelmäßigem Verlauf bei verschiedenen Reaktionen (TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 284), und dadurch würden große Fehler gemacht werden. Es dürfen lediglich die Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Geschwindigkeits- und Temperaturkoeffizienten berücksichtigt und miteinander verglichen werden.

Tabelle 4.  $O_2 + 2 H_2$ .

$t^\circ$ . . . . .	354	335	304	278	251	214
$\tau_{1/2}$ (min) . . . .	7.6	7.8	7.1	7.6	7.6	10.0
$dx/dt$ . . . . .	0.1854	0.1838	0.1856	0.1796	0.2219	0.278

wenig ändert, dagegen wächst es mit sinkender Temperatur schnell an und erreicht schließlich die vorhin beobachteten Werte<sup>1)</sup>. Die Geschwindigkeit  $dx/dt = k^2$ ) ist in Fig. 3 durch die Kurve  $DD'T$

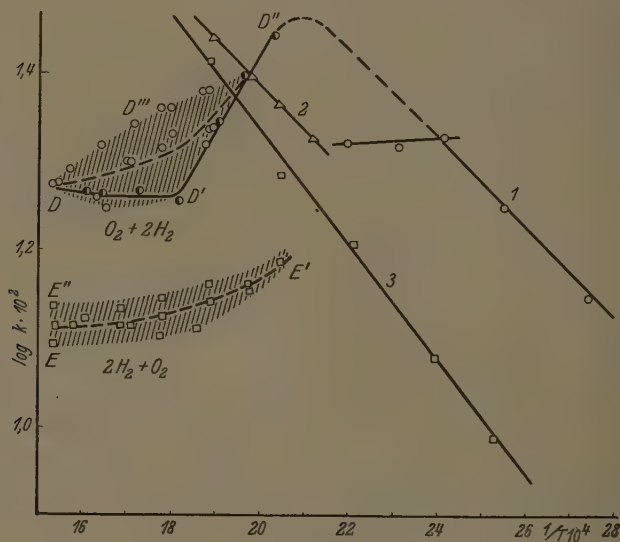


Fig. 3.

angegeben, wo  $\log k \cdot 10^2$  gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur  $1/T$  aufgetragen ist. Aus der Kurve  $DD'D'$  geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient zwischen  $360^\circ$  und  $290^\circ$  fast gleich 1 ist, dagegen beträgt er bei kleineren Temperaturen etwa 0.94.

In Fig. 3 sind die Messungsergebnisse der Koeffizienten  $k$  für eine Reihe verschiedener Reaktionsserien beider Arten zusammen gestellt. Die einzelnen Punkte fallen nicht ganz aufeinander, sondern

<sup>1)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 340.

<sup>2)</sup> An Stelle von

$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$  wurde  $k = \frac{dx}{dt}$  bei  $\tau_{1/2}$  eingesetzt.

und in bezug aufeinander ein wenig verschoben, da in den einzelnen Reaktionen nicht immer die gleichen Temperaturen benutzt wurden, und das Palladium nicht ganz gleichmäßig reagierte. Dadurch wurde die Berechnung des durchschnittlichen Temperaturkoeffizienten für die einzelnen Temperaturintervalle erschwert, jedoch kann dies durch graphische Interpolation behoben werden. Die Reaktionen erster Art bedecken das schmale Feld  $E'E''E'''$ , während die Reaktionen zweiter Art in das Feld  $D'D''D'''D$  fallen. Aus diesen Feldern können die mittleren Werte für die Koeffizienten der Geschwindigkeitsreaktionen mit einer Genauigkeit von 0,002, die zur Orientierung bei verschiedenen Temperaturen ausreicht, interpoliert werden.

Die den Interpolationsergebnissen entsprechenden Kurven sind gestrichelt eingezeichnet, die Zahlenwerte sind in Tabelle 5 an-

Tabelle 5.  $\log k \cdot 10^2$ .

$t^\circ$	$O_2 + 2 H_2$	$2 H_2 + O_2$	$t^\circ$	$O_2 + 2 H_2$	$2 H_2 + O_2$
227	1,427	1,175	292	1,298	1,128
230	1,391	1,162	315	1,290	1,120
253	1,360	1,150	333	1,282	1,1152
267	1,321	1,138	353	1,275	1,1150
282	1,307	1,130	380	1,268	1,1148

führt. Aus der Kurve und den Zahlenwerten für  $k$  ist für beide Reaktionen ersichtlich, daß jede Reaktion in zwei verschiedene Teile eingeteilt werden kann; von 227° bis 292° C fällt nämlich  $k$  schneller ab als von 292° bis 380° C. Daraus kann geschlossen werden, daß zwischen 282° und 292° C ein Punkt existiert, in dem der schnelle Abfall der Aktivierungsenergie gehemmt wird<sup>1)</sup>. Diese Hemmung kommt besonders kraß zum Vorschein, wenn man interpolierte  $k$ , wie in Fig. 4, als

Funktion  $\log \log k \cdot 10^2$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  dargestellt wird. In allen Zweigen der eingeknickten Kurve, also unterhalb

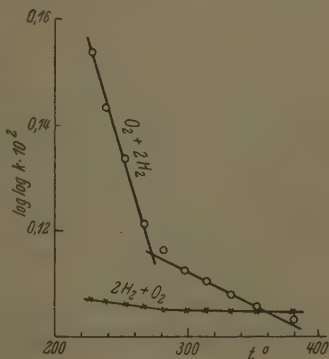


Fig 4.

<sup>1)</sup> Beachtenswert ist, daß dieser Punkt mit der Grenztemperatur ( $\sim 300^\circ$  C) der Existenz der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen der Lösung  $Pd/H$  zusammentrifft.

etwa 290° und oberhalb 290° C fällt der  $\log k$  nach dem Exponentialgesetz ab und mit ihm auch die Aktivierungsenergie. Die geknickte Linien können als lineare Gleichung

$$\log \log k \cdot 10^2 = -at + b$$

dargestellt werden. Die Koeffizienten dieser Gleichung für beide Temperaturintervalle und beide Reaktionen sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6.

Reaktion	$t^\circ$	$a$	$b$
$2 H_2 + O$ (Typ I)	220—280	$2 \cdot 4972 \cdot 10^{-4}$	0.12673
	300—380	$6 \cdot 183 \cdot 10^{-5}$	0.07074
$O_2 + 2 H_2$ (Typ II)	220—280	$8 \cdot 2275 \cdot 10^{-4}$	0.34058
	300—380	$1 \cdot 1158 \cdot 10^{-4}$	0.14652

In Fig. 3 dagegen sind zum Vergleich die früheren Messungswerte von  $k$  von 100° bis 260° C<sup>1)</sup> zusammengestellt (Gerade 1, 2 und 3). Die Geraden 1 und 2 beziehen sich auf die in zwei Meßreihen ausgeführten Reaktionen  $O_2 + 2 H_2$ , die Gerade 3 dagegen gibt die in einer stetigen Meßreihe der Reaktion mit dem Deuterium erhaltene  $\log k \cdot 10^2$  an. Die Werte  $k$  wurden durch Anbringen entsprechende Berichtigungen mit den Resultaten vorliegender Arbeit auf ein Niveau gebracht<sup>2)</sup>.

Aus obigem geht hervor (vgl. S. 339 bis 341), daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion bei leichtem Wasserstoff unterhalb 200° (ein wenig größer als 1 ist (1.1). Manchmal gelingt es, oberhalb 200° (einen konstanten Wert (Gerade 2) zu erhalten, aber normalerweise fällt der Koeffizient auf einen Wert kleiner als 1 (0.94) ab, um vor 290° C an wieder auf 1 zu steigen. Es ist möglich, daß er oberhalb 380° C größer als 1 wird.

4. Vergleich zwischen der Reaktion des Wasserstoffes und der des Deuteriums. Der erste Versuch wurde durch die aufeinanderfolgenden Reaktionsserien  $2 H_2 + O_2$  und  $2 D_2 + O_2$ <sup>3)</sup> gewonnen. In Tabelle 7 sind die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  und die Reaktionsgeschwindigkeiten in dem der Zeit  $\tau_{1/2}$  entsprechenden Augenblick ausgedrückt durch  $dx/dt = -\Delta p/\Delta t$ , angegeben, wobei der Druck auf 0° C reduziert ist.

1) T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 340. 2) Der von einem BOURDONSchen Manometer abgelesene Druck wurde in mm Hg umgerechnet und von 217° auf 0° C reduziert. 3) Vgl. Anm. 5, S. 336.



Tabelle 7.

$2 H_2 + O_2$			$2 D_2 + O_2$		
$t^\circ$	$\tau_{1/2}$	$k = -\Delta p/\Delta t$	$t^\circ$	$\tau_{1/2}$	$k = -\Delta p/\Delta t$
216	20.4	0.1535	183	16.9	0.1820
258	18.2	0.1467	222	20.0	0.1383
288	15.2	0.1400	268	19.6	0.1345
320	15.0	0.1360	296	18.0	0.1420
352	16.0	0.1310	328	20.6	0.1308
377	13.3	0.1367	368	17.3	0.1350

Tabelle 8.

$O_2 + 2 H_2$			$O_2 + 2 D_2$		
$t^\circ$	$\tau_{1/2}$	$k = -\Delta p/\Delta t$	$t^\circ$	$\tau_{1/2}$	$k = -\Delta p/\Delta t$
217	17.8	0.2253	270	8.4	0.2114
260	8.1	0.2113	291	7.9	0.2117
289	6.8	0.2125	331	7.6	0.2036
318	7.5	0.2022	370	8.4	0.1798
356	9.0	0.1845	267	8.4	0.2086
376	8.7	0.1892	222	8.7	0.2071
			183	8.7	0.2305
			261	8.7	0.2059

In Tabelle 8 ist dasselbe für die Reaktionen  $O_2 + 2 H_2$  und  $+ 2 D_2$  dargestellt. Beide Isotope zeigen ähnliche Veränderungen im Steigen bzw. Fallen der Reaktionstemperatur, also gleiche Able der Temperaturkoeffizienten und Reaktionen gleicher Ordnung, was wahrscheinlich mit der Existenz der Wasserstoff- oder Sauerstoffverfläche des Palladiums zusammenhängen.

Zur Durchführung eines genauen Vergleiches wurden zwei weitere Reihen vorgenommen. Zuerst wurden die Reaktionen  $2 H_2 + O_2$  und  $2 D_2 + O_2$  bei gleicher Temperatur durch aufeinanderfolgende Beobachtungen miteinander verglichen; das Palladium wurde zwischen den Reaktionen gründlich ausgepumpt. In Tabelle 9 sind die Koeffizienten  $k_{234}$  und  $k_{354}$  bei 234 und 354° C für die Zeiten  $\tau_{1/4}$ ,  $\tau_{1/2}$  und  $\tau_{3/4}$  zusammengestellt. Da die Koeffizienten für die verschiedenen Reaktionszeiten einander ähneln, werden wohl beide Isotope genau nach der nullten Ordnung reagieren und, was wichtiger ist: die

Tabelle 9.

	$2 H_2 + O_2$			$2 D_2 + O_2$		
	$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$
$k_{234}$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
$k_{354}$	0.313	0.313	0.300	0.313	0.313	0.300

Geschwindigkeitsreaktionen beider Isotope bei gleichen Temperaturen sind gleich, allerdings treten unbedeutende Abweichungen zugunsten des Deuteriums auf. In Tabelle 10 sind die Resultate dieser Messung

Tabelle 10. Reaktion erster Art.

$t^\circ$	Isotop	$t_{1/2}$	$dx/dt$	$V_H/V_D$
233	$H_2$	16.5	0.145	1
	$D_2$	18.0	0.145	
264	$D_2$	15.9	0.136	0.97
	$H_2$	16.1	0.132	
295	$H_2$	20.6	0.127	0.92
	$D_2$	17.0	0.138	
309	$D_2$	17.0	0.133	1
	$H_2$	16.0	0.133	
320	$H_2$	15.0	0.134	1
	$D_2$	17.0	0.134	
354	$D_2$	17.0	0.131	1
	$H_2$	16.0	0.131	
380	$H_2$	17.0	0.124	1
	$D_2$	15.5	0.125	

Tabelle 11. Reaktion zweiter Art

$t^\circ$	Isotop	$t_{1/2}$	$dx/dt$	$V_H/V_D$
267	$H_2$	8.1	0.214	1.08
	$D_2$	9.4	0.198	
300	$D_2$	11.0	0.181	1.05
	$H_2$	9.0	0.191	
332	$H_2$	10.5	0.175	1.07
	$D_2$	12.2	0.163	
378	$D_2$	11.0	0.168	1.12
	$H_2$	9.7	0.189	

zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Werte für die Quotienten aus den relativen Ge-

schwindigkeitskoeffizienten  $V_H/V_D$  beider Isotope angeführt.

In der zweiten Meßreihe wurden die Reaktionen  $O_2 + 2H_2$  und  $O_2 + 2D_2$  miteinander verglichen. Die Reaktionen zweiter Art beider Isotope (Tabelle 11) verlaufen nicht gleichschnell und die Werte  $dx/dt$  sind bei den Reaktionen des Deuteriums stets kleiner, wobei  $V_H/V_D \approx 1.1$  (1.05 bis 1.12) ist. Die Abhängigkeit der Koeffizienten  $k$  von der Temperatur ist in Fig. 5 klassisch dargestellt. Auch hier ist ersichtlich, daß der Temperaturkoeffizient oberhalb  $200^\circ C < 1$  ist.

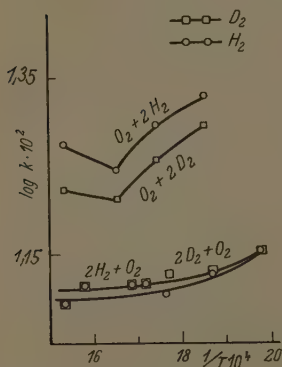


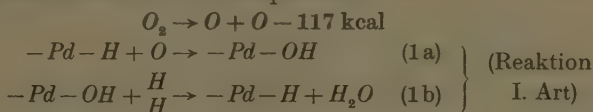
Fig. 5.

### 3. Diskussion der Ergebnisse.

Die Entstehung von Wasser auf Palladiumoberfläche ist ohne Zweifel das Ergebnis einer Reihe von physikalischen Prozessen, die in der Einleitung aufgezählt wurden. Für diese Auffassung sprechen auch die Resultate vorliegender Arbeit, die unter anderem die Exi-

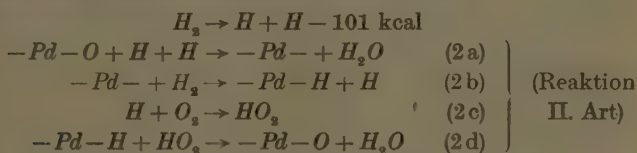
satz eines negativen Temperaturkoeffizienten oberhalb 200° C und die Durchbiegung desselben in der Gegend von 280° bis 300° C aufzuweisen. Die Feststellung zweier Reaktionsarten von nullter und erster Ordnung, abhängig davon, ob in das Reaktionsgefäß Wasserstoff vor Sauerstoff oder umgekehrt eingeführt wurde, spricht für die Bildung einer Palladiumwasserstoff- bzw. Palladiumsauerstoff-Oberfläche, die als spezifischer Regulator der ganzen Synthese angesehen werden können. Diese Vorgänge erlauben es, Schemata aufzustellen, die die chemische Seite der Reaktion darstellen und Anordnungen, wie das vollständige Fehlen des Isotopeneffektes oder seine geringen Werte, erklären.

Den elementaren Vorgängen, die die Reaktion erster Art auf einem aktiven Zentrum beim Entstehen eines Wassermoleküls betreffen und die Palladiumwasserstoff-Oberfläche entstehen lassen, entspricht folgendes einfache Schema entsprechen:



Als Regulator der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit müßte hier, unter Rücksicht auf das Fehlen des Isotopeneffektes auf der Palladiumwasserstoff- und Palladiumdeuterium-Oberfläche, die Dissoziation und Rekombination des Sauerstoffes wirken.

Die Palladiumsauerstoff-Oberfläche erneuert sich nach einer unendlichen Reihe von Elementarreaktionen zweiter Art:



Das nach der Reduktion (2a) befreite aktive Zentrum läßt hier ein Wassermolekül des Oberflächen- $-Pd - H$  entstehen und gibt 1 Atom Wasserstoff (2b), das durch Zusammenstoß mit einem  $O_2$ -Molekül ein unbeständiges, aber höchst energetisches  $HO_2$ -System (2c) bildet. Das  $O_2$ -Molekül läßt beim Zusammenstoß mit dem Wasserstoff aus der Reaktion (2b) das Oberflächenelement  $-Pd - O$  entstehen und ergibt ein Wassermolekül (2d). Natürlich können Abweichungen vom angeführten Schema auftreten. So könnte z. B. nach der Reaktion (2b) das von anderswo herrührende Atom  $O$  die Möglichkeit für

einen Übergang auf die Oberfläche erster Art [elementare Reaktion (1a)] bilden. Die von der Oberfläche ausgehenden  $HO_2$ - und vielleicht auch  $H_3$ -Moleküle [nach (2b) und (2c)] könnten die Reaktion als hochaktive Moleküle durch Initiieren räumlicher degenerierter Raumkettenreaktionen beschleunigen.

Auch könnte der sich bemerkbar machende kleine Isotopeneffekt mit Hilfe des Schemas der Reaktion zweiter Art erklärt werden. Wenn sich die Palladiumsauerstoff-Oberfläche in den Reaktionen (2c) und (2d) bildet, so müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten (2c) beider Isotope, vorausgesetzt, daß sie am langsamsten verlaufen, einen zum reziproken Wert der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten der wandernden Moleküle  $HO_2$  und  $DO_2$ , d. h.  $\approx 1.0$ : $1.1$  proportionalen Isotopeneffekt aufweisen. Der gemessene Unterschied betrug 1.05 bis 1.12. Etwas größere experimentelle Werte ergeben sich vielleicht aus den in höheren Temperaturen intensiver auftretenden räumlichen Kettenreaktionen vom normalen Isotopeneffekt des Deuteriums und des Wasserstoffes.

Die angeführten wahrscheinlichen Mechanismen für die Palladiumwasserstoff- und Palladiumsauerstoff-Oberfläche entsprechen Temperaturen oberhalb  $200^\circ\text{C}$ . Unterhalb  $200^\circ\text{C}$ , wo auf normalem arbeitendem Palladium<sup>1)</sup>, unabhängig von der Reihenfolge der Einführung des Wasserstoffes und Sauerstoffes, Reaktionen von fast nullter Ordnung<sup>2)</sup> beobachtet werden, bildet sich eine Palladiumwasserstoff-Oberfläche, die sich während der Reaktionsreihe erster Art behauptet. Am langsamsten verläuft, wie aus dem Isotopeneffekt hervorgeht, die den gesamten Vorgang regulierende Reaktion (1a), die bei beiden Isotopen als Differenz der Aktivierungsenergien einer mit den Ergebnissen anderer Reaktionen und mit den theoretischen Betrachtungen übereinstimmenden Wert ergibt.

Weitere Untersuchungen über die erwähnte Reaktion sind im Gange.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. S. KALANDYK für das Interesse an dem bearbeiteten Thema und für die Bereitstellung der nötigen Mittel für die Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

<sup>1)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 340.

<sup>2)</sup> T. TUCHOLSKI, Roczniki Chemii 17 (1937) 284.

# Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe (*Bi*, *Mg*, *Sn*) nach der asymmetrischen Methode.

Von

A. Ieviņš, M. Straumanis und K. Karlsons.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 38.)

Zur näheren Prüfung der asymmetrischen Methode werden die Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe, *Bi*, *Mg* und *Sn* neu bestimmt. Es wird zuerst auf die Schwierigkeiten hingewiesen, mit denen man bei der Präzisionsbestimmung dieser Stoffe zu tun hat. Die Untersuchungen selbst wurden in Thermostaten in Kameras vom Durchmesser 57·4 mm durchgeführt. Folgende Gitterkonstanten für die drei genannten Stoffe wurden bei 25° C erhalten:

$$a_{Bi} = 4'53674 \pm 0'00004, \quad c_{Bi} = 11'83834 \pm 0'00004, \quad c/a = 2'60944;$$

$$a_{Mg} = 3'20280 \pm 0'00003, \quad c_{Mg} = 5'19983 \pm 0'00005, \quad c/a = 1'62353;$$

$$a_{Sn} = 5'81970 \pm 0'00002, \quad c_{Sn} = 3'17488 \pm 0'00005, \quad c/a = 0'54554.$$

Diese Zahlen stimmen am besten mit denen von JETTE und FOOTE überein, sind aber 10- bis 20 mal genauer als die anderer Autoren. Die Präzision vorliegender Bestimmungen ist 1 : 100000 oder 0'001%.

Damit ist die Leistungsfähigkeit der asymmetrischen Methode zur Bestimmung der Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe bewiesen.

Das Verfahren der beiden ersten Verfasser zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Methode von DEBYE und HERRER läßt sich nicht nur auf kubische Stoffe anwenden, sondern kann noch, ohne Eichsubstanzen zu gebrauchen, zu folgenden Bestimmungen verwandt werden: zu Feststellungen der Gitterkonstanten hydropiskopischer Stoffe<sup>1)</sup>, der einzelner Kriställchen nach der Drehkristallmethode<sup>2)</sup> und zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten<sup>3)</sup>. Hier soll gezeigt werden, daß dieses Verfahren, das nach dem asymmetrischen Aussehen der Filme von manchen Autoren als „asymmetries“<sup>4)</sup> bezeichnet worden ist, sich auch sehr gut zur Bestimmung der Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe eignet.

Vermindert sich die Symmetrie des Kristalls, so sind zur Beschreibung der Elementarzelle um so mehr Konstanten nötig, je niedriger

<sup>1)</sup> A. IEVIŅŠ, M. STRAUMANIS und K. KARLSONS, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 146.    <sup>2)</sup> M. STRAUMANIS und A. IEVIŅŠ, Z. Physik (1938), im Druck.

M. STRAUMANIS und A. IEVIŅŠ, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 175.  
F. HALLA und H. MARK, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen. 37. S. 177.

symmetrisch das System ist, in der der fragliche Stoff kristallisiert. Es müssen also mehrere Gleichungen aufgestellt werden, um imstande zu sein, die entsprechenden Konstanten zu berechnen. Dieses kann aber nur dann geschehen, wenn ins Bereich der großen Glanzwinkel zwischen  $77^\circ$  und  $85^\circ$  die nötige Zahl verwendbarer Linien fällt. Letztere Forderung ist jedoch bei der praktischen Verwirklichung mit Schwierigkeiten verbunden. Allgemein ist die Möglichkeit, daß in obigen Bereich verwendbare Linien fallen, um so größer, je linienreicher das vermeßbare Diagramm ist. Die Zahl der Linien hängt aber ab: 1. von der verwandten Wellenlänge, 2. von der Größe der Gitterkonstante und 3. von der Symmetrie des Kristalls. Bei einem gegebenen Stoff bleibt folglich nur eine Änderungsmöglichkeit in den Händen des Experimentators: die Wellenlänge. Eine härtere Strahlung liefert schärfere Linien, die Aufspaltung in  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  findet schon früher statt: so ist der Abstand zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bei  $\theta \approx 80^\circ$  in einer 57,4 mm Kamera mit *Cr*-Strahlung ungefähr 0,7, mit *Fe* 0,75, mit *Cu* 1 und mit *Mo*-Strahlung 1,5 mm groß. Die weichen Strahlungen, z. B. *Cr*, liefern selten so scharfe Linien wie *Cu* oder *Mo*. Deshalb sind die Messungen solcher Filme mit größeren Fehlern behaftet. Die Filme sind aber viel klarer. Auch die Linienverschmierung durch Absorption und die Brechungskorrektur sind bei härterer Strahlung geringer.

Der Verwendung einer solchen Strahlung bei linienarmen Kristallen treten aber in vielen Fällen folgende zwei Nachteile entgegen: 1. es stört die Fluoreszenz; ist sie nicht zu absorbieren, so bleibt nichts anderes übrig, als zu einer anderen Strahlung überzugehen; 2. findet man oft, daß besonders bei leichten Elementen die letzten Interferenzen überhaupt fehlen. Hierzu kommt noch die Forderung, daß die Expositionszeiten sich nicht zu lange hinziehen sollten; es müssen also die nötigen letzten Interferenzen intensiv und gut vermeßbar sein. Auf dem unbequemen Weg des Rechnens und Probierens läßt sich somit zuletzt ermitteln, welche Strahlung sich am besten zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten des fraglichen Stoffes eignet. Wo nur möglich, ist der Vorzug den Kupferanoden zu geben, denn diese lassen sich viel stärker als z. B. *Cr*, *Fe*, *Mo* belasten, ohne angestoßen zu werden. Die Belichtungszeiten fallen deshalb mit *Cu* kürzer aus, vorausgesetzt, daß die letzten Interferenzen intensiv sind. Nun findet man oft, daß von den letzten Linien, wenn sie sich zuletzt gut auf dem Film erzeugen lassen, manche zur Berechnung der



gen Konstanten nicht zu gebrauchen sind. So kann z. B. aus 10.10.0 der  $c$ -Wert nicht berechnet werden. Deshalb bleibt in diesen Fällen nichts anderes übrig, als zur Feststellung aller Konstanten zwei oder mehrere Stellungen zu verwenden. Auch Legierungsanoden, gemäß den Angaben von JETTE und FOOTE<sup>1)</sup>, können gebraucht werden. Hierbei wird allerdings stillschweigend vorausgesetzt, daß die Größe der Gitterkonstante von der verwandten Wellenlänge unabhängig ist<sup>2)</sup>.

### Die Gitterkonstanten des *Bi*.

Reinstes *Bi* „Kahlbaum“ wurde im Achatmörser zerstoßen und das erhaltene Pulver 2 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das feine Pulver wurde dann wie gewöhnlich auf einen 0.05 mm dicken Glasstab aufgetragen<sup>3)</sup>. Die bestehende Fig. 1 ist hier am Beispiel des *Bi* zu sehen, wie scharf solche Aufnahmen ausfallen, wenn man unserer Methode und im Thermostaten gearbeitet hat. Da das *Bi* hexagonal kristallisiert, so sind zur Berechnung beider Konstanten zwei Gleichungen nötig, daherseits das Vorhandensein wenigstens zweier Linien fordern, die von zwei verschiedenen Ebenen im Bereich des großen Glanzwinkel stammen. Aus der quadratischen Formel für hexagonale Kristalle läßt sich nun unter Einsetzung der Indices der beiden Interferenzlinien ( $hkl$  und  $h_1k_1l_1$ ) folgende Formel für die Konstante  $a$  ableiten:

$$a = \lambda \sqrt{\frac{l^2(h_1^2 + k_1^2 + \bar{h}_1\bar{k}_1) - l_1^2(h^2 + k^2 + \bar{h}\bar{k})}{3(l^2 \sin^2 \vartheta_1 - l_1^2 \sin^2 \vartheta)}} \quad (1)$$

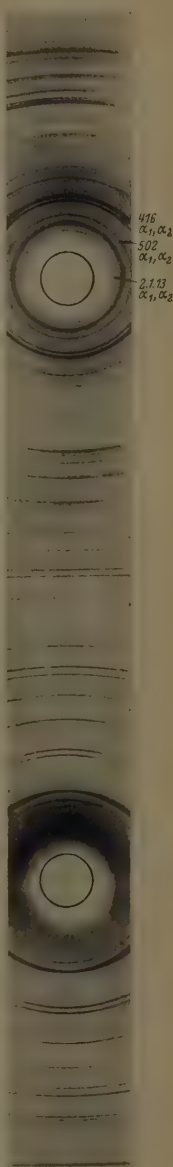
Wenn  $a$  gefunden worden, so läßt sich  $c$  aus (2) berechnen:

$$c = \frac{\lambda a l}{2} \sqrt{\frac{3}{3a^2 \sin^2 \vartheta - \lambda^2(h^2 + k^2 + \bar{h}\bar{k})}} \quad (2)$$

Wenn aus oben schon erwähnten Gründen mit zwei

<sup>1)</sup> E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935) 605. Wie weit diese Forderung zutrifft, soll in einer eingehenden Arbeit an anderer Stelle betrachtet werden. <sup>3)</sup> M. STRAUMANIS und A. LEVINŠ, Z. Physik **98** (1936) 461.

Fig. 1. *Bi*; Pulveraufnahme nach der asymmetrischen Methode.



Strahlungen ( $\lambda$  und  $\lambda_1$ ) gearbeitet werden muß, so erhält man für folgende Formel:

$$\alpha = \lambda \lambda_1 \sqrt{\frac{l^2(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1) - l_1^2(h^2 + k^2 + h k)}{3(\lambda^2 l^2 \sin^2 \vartheta_1 - \lambda_1^2 l_1^2 \sin^2 \vartheta)}}.$$

Selbstverständlich ist hier  $h k l$  niemals gleich  $h_1 k_1 l_1$ , denn bei Verwendung einer anderen Strahlung fallen ja andere Indices in den für Präzisionsmessungen verwendbare Bereich. Wenn nun hier günstige Linien vorhanden sind, so hängt die Präzision der Bestimmung, wie das aus der Analyse den Formeln (1) und (2) folgt, noch von folgenden Umständen ab: Es läßt sich  $\alpha$  am genauesten und einfachsten berechnen, wenn eine Interferenz vorliegt, wo  $l_1$  und sogar  $h_1$  (oder  $k_1$ ) gleich Null ist, das kommt aber selten vor. Günstig ist auch der Fall, wenn Zähler und Nenner in 1 und 2 große Zahlen werden, was möglich wird, wenn  $l$  seinen größtmöglichen Wert erreicht,  $l_1$  dagegen gleich 1 ist. In allen anderen Fällen ist die Präzision geringer. Von noch größerer Bedeutung ist  $l$  in Formel (2): die Werte von  $c$  schwanken am wenigsten, wenn  $l$  möglichst groß ist.

Von den letzten Doppelinterferenzen des  $Bi$  fallen hier ins Gewicht: 21,13, 502 und 416  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ , also zusammen sechs Linien.

Zur Berechnung von  $\alpha$  nach Formel (1) lassen sich zwölf Kombinationen bilden, von denen elf verwandt wurden (es fehlt 21,13  $\alpha_1$  — 502  $\alpha_2$ ). Eine solche Art der Berechnung ist nun in allen Fällen durchaus nicht nötig; es soll aber hier gezeigt werden, wie stark die Konstante schwanken, wenn man zu deren Berechnung alle günstigen Linienkombinationen verwendet. Zur Kontrolle der Winkelmessungen sind die meisten von zwei Beobachtern durchgeführt worden. Die Reduktion der bei der Thermostatentemperatur erhaltenen Konstanten auf 25° C erfolgte mit Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten  $Bi = 16 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$  und  $Bi_{\perp} = 12 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ . Das Zahlenmaterial findet man in der Tabelle 1.

Tabelle 1. Die  $\alpha$ -Konstante des  $Bi$ .  $t = 26 \cdot 46^\circ$  C. Cu-Strahlung,  $\lambda_{\alpha_1} = 1 \cdot 53739$ ;  $\lambda_{\alpha_2} = 1 \cdot 541232$ . Exposition 7 Stunden. Film Nr. 772.  $\varphi$  = Ergänzungswinkel zu in Neugrad. 2 Beobachter.

Index	$\varphi^\circ$	$\alpha_t$	$\alpha_{25^\circ}$
21,13 $\alpha_1$	8'914		
5 0 2 $\alpha_1$	10'329	4'53660	4'53652
21,13 $\alpha_1$	8'913		
5 0 2 $\alpha_1$	10'327	4'53658	4'53650
21,13 $\alpha_1$	8'914		
4 1 6 $\alpha_1$	13'496	4'53653	4'53645

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Index	$\varphi^\circ$	$a_t$	$a_{25^\circ}$
21,13 $a_1$	8'913		
4 1 6 $a_1$	13'504	4'53667	4'53659
5 0 2 $a_1$	10'329		
4 1 6 $a_1$	13'496	4'53661	4'53653
5 0 2 $a_1$	10'327		
4 1 6 $a_1$	13'504	4'53658	4'53650
21,13 $a_2$	7'698		
5 0 2 $a_2$	9'308	4'53659	4'53651
21,13 $a_2$	7'698		
4 1 6 $a_2$	12'746	4'53669	4'53661
21,13 $a_2$	7'707		
4 1 6 $a_2$	12'747	4'53669	4'53661
5 0 2 $a_2$	9'308		
4 1 6 $a_2$	12'746	4'53658	4'53650
21,13 $a_2$	7'698		
5 0 2 $a_1$	10'329	4'53661	4'53653
21,13 $a_2$	7'707		
5 0 2 $a_1$	10'327	4'53659	4'53651
21,13 $a_2$	7'698		
4 1 6 $a_1$	13'496	4'53656	4'53648
21,13 $a_2$	7'707		
4 1 6 $a_1$	13'504	4'53667	4'53659
5 0 2 $a_1$	10'329		
4 1 6 $a_2$	12'746	4'53661	4'53653
5 0 2 $a_1$	10'327		
4 1 6 $a_2$	12'747	4'53659	4'53651
5 0 2 $a_2$	9'308		
4 1 6 $a_1$	13'496	4'53661	4'53653
Mittelwert: 4'53661			4'53653
			$\pm 0'00002$

Wie nun die  $a$ -Konstante, eben aus einer einzigen Aufnahme berechnet, sich reproduzieren läßt, ist aus Tabelle 2 zu sehen, wobei Aufnahmen mit neuen Präparaten angestellt wurden.

Tabelle 2. Die  $a$ -Konstanten des Bi als Mittelwert vier verschiedener Aufnahmen bei 25° C. Cu-Strahlung.

Film Nr.	$a$ aus allen Linien
742	4'53679
755	4'53649
762	4'53654
772	4'53657
Mittelwert: 4'53659	
Brechungskorrektur: 15	
Endwert: 4'53674	
$\pm 0'00004$	

Eine jede Zahl der Tabelle 2 ist auf dieselbe Weise erhalten worden, wie in Tabelle 1 schon gezeigt. Die Reproduzierbarkeit der Aufnahmen ist also eine sehr gute und der Fehler übersteigt nicht 0'001 %.

Unter Zugrundelegung der  $\alpha$ -Konstante läßt sich nun mit Hilfe der Formel (2) aus der günstigen Interferenz 21,13  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  unabhängig vom  $\alpha$ -Wert aus 00,15  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die  $c$ -Konstante berechnen. 00,15 war nur in einem Fall so intensiv und scharf, daß sie gemessen werden konnte.

Tabelle 3. Die  $c$ -Konstante des Bi. Cu-Strahlung. 2 Beobachter.

Film Nr.	$t$ °C	$hkl$	$\varphi^g$	$c_t$	$c_{25}$	$c_{25}$ Mittelwert
742	25·56	21,13 $\alpha_1$	8·929	11·83865	11·83834	11·8379
		21,13 $\alpha_2$	7·715	11·83832	11·83801	
		21,13 $\alpha_2$	7·706	11·83803	11·83772	
		00,15 $\alpha_1$	14·551	11·83800	11·83769	
755	26·46	21,13 $\alpha_1$	8·917	11·83843	11·83812	11·8379
		21,13 $\alpha_1$	8·909	11·83819	11·83788	
		21,13 $\alpha_2$	7·696	11·83800	11·83769	
762	26·54	21,13 $\alpha_1$	8·909	11·83822	11·82791	11·8379
		21,13 $\alpha_1$	8·909	11·83822	11·83791	
		21,13 $\alpha_2$	7·704	11·83829	11·83798	
		21,13 $\alpha_2$	7·706	11·83829	11·83798	
772	26·46	21,13 $\alpha_1$	8·914	11·83840	11·83809	11·8380
		21,13 $\alpha_1$	8·913	11·83838	11·83807	
		21,13 $\alpha_2$	7·698	11·83840	11·83809	
		21,13 $\alpha_2$	7·707	11·83838	11·83807	
Mittelwert: 11·8379						
Brechungskorrektur:						3'
Endwert: 11·8383						
						$\pm$ 0·0004

Da die  $c$ -Konstante groß ist, so ist hier die Genauigkeit in Prozent noch höher, nämlich 0'0004 %.

### Die Gitterkonstanten des Mg.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Mg wurde hierz das zur Zeit reinste Metall folgender Zusammensetzung verwandt<sup>1)</sup>

Mg	99'995 %	Cu	0'0013 %
Fe	0'0006 %	Al	0'0012 %
Si	0'0010 %	Cl	0'0007 %

<sup>1)</sup> Der Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques, Alai Froges et Camargue, Herrn Ingenieur R. GADEAU sprechen wir für die Zusendung des Magnesiums unseren besten Dank aus.

Die Herstellung der Stäbchenpräparate bereitete einige Schwierigkeiten, da beim Feilen sich Eisen beimengte und das Feilicht schwarz wurde. Durch Schaben mit einer Porzellanscherbe ließ sich ein brauchbares *Mg*-Pulver herstellen. Dieses hexagonale Magnesium fertete nun mit keiner von uns angewandten Strahlung mehr als einblett im für die Messungen günstigen Bereich. Es mußten deshalb die Strahlungen — *Fe* und *Ni* — angewandt werden. Da in den Wellenlängen dieser Strahlungen nur ein geringer Unterschied besteht, so ist anzunehmen, daß die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Wellenlänge — wenn hier eine solche überhaupt vorhanden — sich nur wenig bemerkbar machen wird. Zur Berechnung der Gitterkonstanten mußten die Formeln (3) und (2) verwandt werden. Die *Fe*-Strahlung lieferte die Interferenzen  $10.5\alpha_1$  und  $\alpha_2$ , die des Nickels  $15\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Die Ergebnisse der Rechnungen findet man in der Tabelle 4.

Tabelle 4. Gitterkonstanten des *Mg*; *Fe*- und *Ni*-Strahlung. Exposition bis 27 Stunden. Zur Reduktion dienten die Ausdehnungskoeffizienten:

$$Mg_{\parallel} = 27.1 \cdot 10^{-6}, Mg_{\perp} = 24.3 \cdot 10^{-6}, 2 \text{ Beobachter. } \lambda_{Fe\alpha_1} = 1.932076,$$

$$\lambda_{Fe\alpha_2} = 1.936012; \lambda_{Ni\alpha_1} = 1.65450, \lambda_{Ni\alpha_2} = 1.65835.$$

Film Nr.	Strah- lung	$t^{\circ}\text{C}$	$hkl$	$\varphi^{\circ}$	$a_{25^{\circ}}$	$c_{25^{\circ}}$	
787	Ni	26.61	2 0 5 $a_1$	6.852			
952		26.61	1 0 5 $a_1$	8.056	3.20277	5.19993	
952	Fe		2 0 5 $a_1$	6.852		5.19993	
952			1 0 5 $a_1$	8.051	3.20283		
932			2 0 5 $a_2$	5.300			
952			1 0 5 $a_1$	8.056	3.20266		
952			2 0 5 $a_2$	5.300		5.19987	
952			1 0 5 $a_1$	8.051	3.20277	5.19986	
974	Ni	27.08	2 0 5 $a_1$	6.841		5.19969	
976		27.08	1 0 5 $a_1$	8.038	3.20283	5.19968	
976	Fe		2 0 5 $a_2$	5.283		5.19958	
976			1 0 5 $a_1$	8.038	3.20278		
974		Ni	27.08	2 0 5 $a_1$	6.841		
981			27.08	1 0 5 $a_1$	8.036	3.20293	5.19962
981			2 0 5 $a_2$	5.283			
981			1 0 5 $a_1$	8.030	3.20277		
				Mittelwert:	3.20279	5.19978	
				Brechungskorrektur:	0.00001	0.00005	
				Endwert:	3.20280	5.19983	
					+ 0.00003	+ 0.00005	

Die Präzision der Messungen ist also auch hier nicht niedriger als im Falle des *Bi*.

Die Gitterkonstanten des  $\beta$ -Sn.

Das gewöhnliche weiße Zinn kristallisiert tetragonal. Die Stäbenpräparate wurden aus Zinnfeilicht, das sich gut herstellen ließ, bereitet. Zur Berechnung der Konstanten kamen folgende Formeln zur Anwendung:

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{l^2(h_1^2 + k_1^2) - l_1^2(h^2 + k^2)}{l^2 \sin^2 \vartheta_1 - l_1^2 \sin^2 \vartheta}} \quad (2)$$

$$c = \frac{\lambda a l}{\sqrt{4a^2 \sin^2 \vartheta - \lambda^2(h^2 + k^2)}} \quad (3)$$

Kupferstrahlung lieferte die Interferenzen 503 und 271  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Dieselben Bestimmungen wurden mit Ni-Strahlung wiederholt, d. auch hier zwei ziemlich günstige Interferenzen zu finden waren 532 und 631  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Die Berechnungen gestalteten sich ganz ebenso wie im Falle des Bi. Die Auswertungsergebnisse eines Filmes seien hier als Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Die Gitterkonstanten des  $\beta$ -Sn. Cu-Strahlung.

Exposition 10 Stunden; Temperatur 13·97° C. Film Nr. 792. 2 Beobachter.

$hkl$	$\varphi^\circ$	$a_{13\cdot97^\circ}$	$a_{25^\circ}$	$c_{13\cdot97^\circ}$	$c_{25^\circ}$
503 $\alpha_1$	12·089				
271 $\alpha_1$	8·141	5·81846	5·81954	3·17365	3·17470
503 $\alpha_1$	12·094				
271 $\alpha_1$	8·142	5·81846	5·81954	3·17379	3·17494
503 $\alpha_2$	11·236				
271 $\alpha_2$	6·796	5·81843	5·81951	3·17350	3·17465
503 $\alpha_2$	11·236				
271 $\alpha_2$	6·801	5·81849	5·81957		
271 $\alpha_2$	6·796				
503 $\alpha_1$	12·089	5·81846	5·81954	3·17361	3·17476
271 $\alpha_2$	6·801				
503 $\alpha_1$	12·094	5·81847	5·81955	3·17369	3·17484
271 $\alpha_1$	8·141				
503 $\alpha_2$	11·236	5·81843	5·81951	3·17364	3·17479
271 $\alpha_1$	8·142				
503 $\alpha_2$	11·236	5·81847	5·81955	3·17364	3·17479
Mittelwert:		5·81846	5·81954	3·17367	3·17480
			$\pm 0\cdot00001$		$\pm 0\cdot00005$

Die Konstanten, die aus allen übrigen Aufnahmen erhalten wurden, sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.



Tabelle 6. Die Gitterkonstanten des  $\beta$ -Sn. Endwerte.

Film Nr.	$a_{25}$	$c_{25}$
746	5·81947	3·17454
748	5·81947	3·17479
753	5·81957	3·17476
758	5·81965	3·17474
764	5·81959	3·17508
765	5·81945	3·17498
768	5·81946	3·17506
791	5·81955	3·17492
792	5·81954	3·17480
Mittelwert:	5·81953	3·17485
Brechungskorrektur:	17	3
Endwert:	5·81970	3·17488
	$\pm 0·00002$	$\pm 0·00005$

Aus den Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen ließ sich der Ausdehnungskoeffizient des  $\beta$ -Sn längs beider Achsen zu  $\alpha = 32·24 \cdot 10^{-6}$  und  $\text{Sn}_{\perp} = 16·77 \cdot 10^{-6}$  bestimmen<sup>1)</sup>.

Wie jetzt die erhaltenen Gitterkonstanten des *Bi*, *Mg* und *Sn* mit denen anderer Autoren übereinstimmen, ist aus der Tabelle 7 zu sehen.

 Tabelle 7. Die Gitterkonstanten des *Bi*, *Mg* und *Sn*.

Autor	$t$ °C	$\beta$ -Sn		<i>Bi</i>		<i>Mg</i>	
		$a$	$c$	$a$	$c$	$a$	$c$
E. JETTE und FOOTE <sup>2)</sup>	25	5·81950 $\pm 0·00035$	3·17500 $\pm 0·00012$	4·53720 $\pm 0·00020$	11·83810 $\pm 0·00080$	3·20300 $\pm 0·00016$	5·20021 $\pm 0·00014$
W. STENZEL und WEERTS <sup>3)</sup>	20	5·8194 $\pm 0·0003$	3·1750 $\pm 0·0009$	—	—	3·2022 $\pm 0·0002$	5·1991 $\pm 0·0004$
E. OWEN, L. PICKUP, J. O. ROBERTS <sup>4)</sup>	18	—	—	—	—	3·2020 $\pm 0·0005$	5·2000 $\pm 0·0005$
Unsere Werte (symmetrische Methode)	25	5·81970 $\pm 0·00002$	3·17488 $\pm 0·00005$	4·53674 $\pm 0·00004$	11·83834 $\pm 0·00004$	3·20280 $\pm 0·00003$	5·19983 $\pm 0·00005$

<sup>1)</sup> Hierzu Näheres: M. STRAUMANIS und A. IEVINŠ, Z. anorg. allg. Chem. **33** (1938) 185. <sup>2)</sup> E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935) 605.  
<sup>3)</sup> W. STENZEL und J. WEERTS, Z. Kristallogr. **84** (1932) 20. <sup>4)</sup> E. A. OWEN,  
 L. PICKUP und J. O. ROBERTS, Z. Kristallogr. **91** (1935) 70.

Die Tabelle zeigt, daß die nach der asymmetrischen Methode erhaltenen Konstanten am besten mit denen von JETTE und FOOT übereinstimmen, wobei unsere Resultate in die von ihnen angegebenen Fehlergrenzen fallen. Weiter ist zu sehen, daß die Genauigkeit unserer Messungen, allerdings als Mittelwert mehrere Aufnahmen, etwa 10- bis 20fach die anderer übertrifft. Zieht man in Betracht, daß unsere Untersuchungen in 57.4-mm-Kameras durchgeführt worden sind, so zeugen die hier an nichtkubischen Stoffen erhaltenen Resultate von neuem für die Leistungsfähigkeit der asymmetrischen Methode.

Dem Latvijas Kultūras Fonds danken wir für die gewährte Unterstützung.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

## Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans.

### III. Die statistische Berechnung der Rotationswärme und der Entropie des Äthans.

Von

Klaus Schäfer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 38.)

Die theoretische Berechnung der Entropie und Molwärme des Äthans wurde neuem durchgeföhrt, indem die Molekel als symmetrischer Kreisel mit zusätzlicher gehemmter innerer Rotation behandelt wurde. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von HUNSMANN und von WITT und KEMP betreffs der Molwärme bzw. der thermischen Entropie, gestattet die Größe der Hemmung in ansehnlicher Übereinstimmung mit den Angaben von KEMP und PITZER zu etwa 4 cal festzulegen. Die Frequenz der  $\rho'(\sigma, s)$ -Schwingung muß dann zu etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  angenommen werden.

#### Einleitung.

Die Frage nach der Größe der Hemmung der inneren Rotation des Äthans, das ist die Höhe des Energiepotentials, das bei der Überwindung der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen gegeneinander zu überwinden ist, wurde in letzter Zeit verschiedentlich in Angriff genommen. Zuerst schah dies in einer Arbeit von TELLER und WEIGERT<sup>1)</sup>, die eine theoretische Berechnung der Molwärme eines eindimensionalen gehemmten Rotators vom Typ des Äthans in Abhängigkeit vom Hemmungsgrade zum Ziel hatte. Unmittelbar im Zusammenhang damit folgten experimentelle Bestimmungen der Molwärme des Äthans durch Arbeiten von EUCKEN und PARTS<sup>2)</sup> und von EUCKEN und WEIGERT<sup>3)</sup>. Indessen wurde die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse unter Benutzung der TELLER-WEIGERTschen Formeln dadurch einträchtigt, daß in dem untersuchten Temperaturgebiet von  $-140^\circ$  bis  $+100^\circ\text{ C}$  die Normalschwingungen bereits einen merklichen Bei-

<sup>1)</sup> E. TELLER und K. WEIGERT, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. III 1933, 33.    <sup>2)</sup> A. EUCKEN und A. PARTS, Z. physik. Chem. (B) 20 (1932) 184. A. EUCKEN und K. WEIGERT, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 265.

trag zur Molwärme liefern, dessen genaue Kenntnis daher vorausgesetzt werden mußte. Zwar konnte die Mehrzahl der Normalschwingungen mit Sicherheit bestimmten Linien im Ultrarot- bzw. RAMAN-Spektrum zugeordnet werden, doch gelang es auf diese Weise nicht, die Frequenz der  $\delta'(\sigma, s)$ -Normalschwingung zu ermitteln. Nun gestatteten sämtliche bis dahin gemessenen Molwärmen eine befriedigende Darstellung, wenn für die Frequenz der  $\delta'$ -Schwingung etwa  $750\text{ cm}^{-1}$  gesetzt und die Hemmung der inneren Rotation zu etwa 300 cal angenommen wurde.

Eine freilich nicht ganz so gute Übereinstimmung war nach EUCKEN und PARTS zu erzielen bei Annahme einer  $\delta'$ -Schwingung von  $920\text{ cm}^{-1}$  und, an Stelle der (praktisch freien) inneren Rotation einer Drillschwingung von  $300\text{ cm}^{-1}$ , die etwa einer Hemmung von  $3000\text{ cal}^1)$  entspricht. Von KEMP und PITZER<sup>2)</sup> wurde später mit den von TELLER und WEIGERT angegebenen Formeln für die spezifische Wärme die Berechnung für Hemmungen von  $\sim 300\text{ cal}$  und  $\sim 3000\text{ cal}$  wiederholt. Ihr Ergebnis bestand darin, daß die spezifische Wärme zwischen  $-130^\circ\text{C}$  und  $+100^\circ\text{C}$  ebensogut mit  $\delta' \sim 750\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 300\text{ cal}$  Hemmung wie mit  $\delta' \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cal}$  Hemmung darstellbar ist<sup>3)</sup>.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten suchten KEMP und PITZER durch eine statistische Berechnung der Entropie des Äthans bei  $25^\circ\text{C}$  und Vergleich mit der thermisch gemessenen herbeizuführen. Diese Berechnung geschah nach den von TELLER und WEIGERT angegebenen Zustandssummen für den gehemmten eindimensionalen Rotator unter Benutzung der Symmetriezahl 18. Diese Berechnung der Entropie sprach zugunsten der höheren Hemmung von  $\sim 3000\text{ cal}$ .

Zu der Entropieberechnung von Gasen, die mehrere gleiche Atome enthalten, ist nun zu bemerken, daß man hier alle eventuell auftretenden Modifikationen, die diesen entsprechenden statistischen

<sup>1)</sup> Allerdings kann man nicht ganz exakt einer Drillschwingung eine bestimmte Hemmung der gehemmten Rotation zuordnen, derart, daß etwa die zugehörigen spezifischen Wärmen genau übereinstimmen. Daß diese Berechnung in der angegebenen Weise erfolgte, liegt lediglich daran, daß von TELLER und WEIGERT die dieser Hemmung entsprechende Kurve der spezifischen Wärme nicht berechnet worden war. <sup>2)</sup> KEMP und PITZER, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 276.

<sup>3)</sup> Man erkennt hieraus, daß man doch einen merklichen Fehler begeht, wenn man eine große Hemmung einfach durch eine harmonische Drillschwingung ersetzt.

(ichte und eine die Mischung dieser berücksichtigende Mischungseigenschaft beachten muß. Die einfache statistische Berechnung mit einer Symmetriezahl führt keineswegs immer zu richtigen Werten. Das bekannteste Beispiel dürfte hier das des Wasserstoffs  $H_2$  sein, dessen statistische Entropieberechnung mit der Symmetriezahl 2 wegen des Vorhandenseins der beiden Modifikationen Ortho- und Para- $H_2$  nicht den thermisch gemessenen Wert liefert. Erst eine genaue Berücksichtigung der beiden möglichen Modifikationen führt man zu dem thermisch gemessenen Wert<sup>1)</sup>).

In der Arbeit von TELLER und WEIGERT werden drei Äthandismodifikationen angeführt; die für diese angegebenen Spingewichte können jedoch nicht richtig sein, denn wegen des Kernspins  $\frac{1}{2}$  der  $H$ -Atome kann jedes  $H$ -Atom in zwei inneren Kernzuständen existieren, für die sechs  $H$ -Atome des Äthans gibt es demnach insgesamt  $2^6 = 64$  innere Zustände. Die Summe der Spingewichte aller Modifikationen müßte demnach gleich 64 sein. Die drei Modifikationen besitzen aber nach TELLER und WEIGERT die Gewichte 8, 8 und 4; liefern also nur die Summe 28. Einer Entropieberechnung Anschluß an diese Theorie kann also kein großes Gewicht beigelegt werden, auch dann nicht, wenn nachträglich noch eine Symmetriezahl berücksichtigt wird<sup>2)</sup>).

Um die Frage nach der Größe der Hemmung zu unterscheiden, bleibt demnach nichts anderes übrig, als die spezifische Wärme bis zu noch tieferen Temperaturen zu verfolgen und zu versuchen, eventuell einen Abfall der Rotationswärme der inneren Rotation zu erhalten. Derartige Versuche sind inzwischen von HUNSMANN<sup>3)</sup> ausgeführt worden, der die spezifische Wärme bis  $90^\circ$  abs. bestimmte und einen Abfall der inneren Rotation unterhalb  $150^\circ$  K fand. Daraus ergibt HUNSMANN eine statistische Berechnung der Entropie des Äthans an, die unter Benutzung der Symmetriezahl 6 ebenfalls zur thermisch gemessenen Entropie führt. Man ersieht hieraus wieder, daß die bislang erfolgten Entropieberechnungen beim Äthan nur als vorläufiger angesprochen werden können.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu H. LUDLOFF, Z. Physik 68 (1931) 433f. <sup>2)</sup> In welcher Weise in allen Einzelheiten die Entropieberechnung erfolgte, wird übrigens von EMPF und PITZER nicht näher angegeben. <sup>3)</sup> HUNSMANN, Z. physik. Chem. (B) 193 (1938) 23; im folgenden mit II bezeichnet. Zusatz bei der Korrektur: Die Versuche von HUNSMANN sind inzwischen von KISTIAKOWSKY, LACHER und PITZER (J. chem. Physics 6 (1938) 407) im wesentlichen bestätigt worden.

Die Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen hat den Vorteil, daß ihre Auswertung weitgehend unabhängig von den Frequenzen der Normalschwingungen erfolgen kann, da diese in diesem Temperaturgebiet praktisch keinen Beitrag mehr zur spezifischen Wärme liefern. Der Abfall der spezifischen Wärme, der schon bei  $150^{\circ}\text{K}$  einsetzt, spricht nun zugunsten der höheren Hemmung und damit für eine Frequenz der  $\delta'$ -Schwingung von etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Nun wurde gleichzeitig mit der Arbeit von HUNSMANN eine Arbeit über das Ultrarotspektrum des Äthans von BARTHOLOMÉ und KARWEIL<sup>1)</sup> veröffentlicht, in der einige Banden als Obertöne und Kombinationstöne der fraglichen  $\delta'$ -Schwingung gedeutet werden konnten, wenn man deren Frequenz zu  $740\text{ cm}^{-1}$  annahm. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Resultaten von HUNSMANN, wenn man die spezifische Wärme des gehemmten Rotators nach der TELLER-WEIGERTSchen Theorie berechnet.

Zur Lösung dieses Widerspruchs bieten sich von vornherein zwei Möglichkeiten; entweder liefert die Theorie bei Berücksichtigung der angedeuteten Mängel gegenüber der TELLER-WEIGERTSchen Berechnung andere Werte für die Molwärme, oder die Zuordnung der Normalschwingungen muß in anderer Weise vorgenommen werden als bei BARTHOLOMÉ und KARWEIL. Eine Entscheidung konnte nur durch eine erneute wirklich vollständige Durchführung der gesamten Berechnung (unter Verwendung gruppentheoretischer Methoden) erzielt werden, welche selbstverständlich gleichzeitig den experimentell ermittelten Wert der Entropie des Äthans liefern muß. Dieser kann sowohl dem Äthan-Äthylengleichgewicht als auch der direkten thermischen Messung entnommen werden. Beide Werte stimmen praktisch miteinander überein<sup>2)</sup>.

Eine solche theoretische Berechnung scheint bislang noch nicht vorzuliegen; zwar berechnet HOWARD<sup>3)</sup> die Eigenwerte eines symmetrischen Kreisels mit innerer gehemmter Rotation, die im wesentlichen schon bei TELLER und WEIGERT stehen, aber er gibt nur die HAMILTON-Funktion an, ohne die betreffenden möglichen Modifi-

---

<sup>1)</sup> BARTHOLOMÉ und KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 1. <sup>2)</sup> In Analogie zum Wasserstoff könnte man einen Unterschied dieser so auf verschiedenen Wegen gewonnenen Werte erwarten; warum dies beim Äthan nicht der Fall ist, wird weiter unten (S. 374) noch gezeigt. Betreffs der gefundenen Gleichheit beider Werte siehe auch II, S. 42. <sup>3)</sup> J. B. HOWARD, J. chem. Physics **5** (1937) 451.



tionen des Äthans zu diskutieren. KEMP und PITZER rechnen einfach mit einer Symmetriezahl 18, der nur provisorische Charakter für solchen Berechnung ist schon oben erwähnt worden<sup>1)</sup>.

### Energieeigenwerte der Rotation des Äthans und ihre Einteilung in Symmetrieklassen.

Während bei TELLER und WEIGERT die Äthanmolekel als eindimensionaler gehemmter Rotator betrachtet wird, muß eine strenge Behandlung, wie sie zur Entropieberechnung erforderlich ist, die Molekel als dreidimensionalen symmetrischen Kreisel mit zusätzlicher gehemmter innerer Rotation ansehen. Da die Elektronenkonfiguration durchweg die des Grundzustandes ist, können wir uns für unsere Betrachtung auf die Konfiguration der Kerne beschränken. Die SCHRÖDINGER-Gleichung der Kerneigenfunktion lautet nun:

$$\sum_{i=1}^6 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_H} \Delta_i \psi + \sum_{\mu=1}^2 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_C} \Delta_\mu \psi + (E_g - E_p) \psi = 0. \quad (1)$$

Bei bezieht sich der Index  $i$  auf die sechs  $H$ -Atome und  $\mu$  auf die beiden  $C$ -Atome. Die potentielle Energie  $E_p$  berücksichtigt die bei der Verdrehung der beiden  $CH_3$ -Gruppen auftretenden Kräfte, wenn die Molekel im übrigen als starr gedacht wird. Die Kernspinentartung ist in Gleichung (1) noch nicht enthalten, sie muß noch nachträglich eingefügt werden. Wir wissen, daß Atome der Molekel weitgehend an ihre Gleichgewichtslagen gebunden sind, daher werden wir die Eigenwerte der Gleichung (1) im wesentlichen aus denen eines symmetrischen Kreisels herleiten können. Um aber die verschiedenen möglichen Typen von Eigenlösungen zu gewinnen, ist es nötig, die Symmetrieeigenschaften der SCHRÖDINGER-Gleichung bei den möglichen Rotationen der Molekel eingehend zu untersuchen. Die Molekel selbst auch die SCHRÖDINGER-Gleichung ist invariant gegenüber den drei Drehungen um die  $C-C$ -Achse um je  $120^\circ$ , der Vertauschung der beiden  $CH_3$ -Gruppen und der Verdrehung einer  $CH_3$ -Gruppe gegenüber der anderen um je  $120^\circ$ , letzteres, da auch  $E_p$  bei dieser

<sup>1)</sup> Zusatz bei der Korrektur: In einer kurzen Mitteilung an den Herausgeber in dem Juliheft des J. chem. Physics 6 (1938) 407 wird von E. BRIGHT V. L. V. SON JR. der Einfluß des Vorhandenseins verschiedener Modifikationen auf die Berechnung der Molwärme diskutiert und wie in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß er für Temperaturen oberhalb  $90^\circ K$  nur unwesentlich ins Gewicht fällt. Für die Entropieberechnung, die nach KREMP und PITZER die Entscheidung bringen sollte, muß der Einfluß aber eingehender untersucht werden.

Operation in sich übergeht. Die aufgezählten Symmetrioperationen bilden insgesamt eine Gruppe von  $3 \cdot 2 \cdot 3 = 18$  Elementen, die kurz als Äthangruppe bezeichnet sei.

Eine genaue Analyse der Äthangruppe, die an dieser Stelle nicht in allen Einzelheiten gegeben werden soll, zeigt, daß die Gruppe in neun Klassen zerfällt, die wir fortlaufend mit I, II, ..., IX bezeichnen wollen<sup>1)</sup>. Die Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels mit zusätzlicher innerer Rotation zerfallen demnach ebenfalls in neun Symmetrieklassen, die den Klassen der Äthangruppe eindeutig zugeordnet werden können.

Die Eigenwerte eines starren symmetrischen Kreisels sind nun:

$$E_{\mu, \tau} = \left[ \mu(\mu + 1) + \tau^2 \left( \frac{A}{C} - 1 \right) \right] \frac{\hbar^2}{8\pi^2 A}; \quad \left. \begin{array}{l} \mu \geq \tau \\ \mu = 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \quad (4)$$

wenn  $A$  das Trägheitsmoment um die senkrecht zur Figurenachs gelegenen Drehachsen und  $C$  das Trägheitsmoment um die Figurenachs bedeutet<sup>2)</sup>. Für die Eigenwerte der Rotation des Äthans gilt

$$E = E_{\text{rot.}}^{\text{ii}} + E_{\text{rel.}}, \quad (5)$$

wenn  $E_{\text{rot.}}^{\text{ii}}$  die Eigenwerte der Rotation der starr gedachten Moleküle bedeuten und  $E_{\text{rel.}}$  die Eigenwerte der inneren Rotation, die sich ebenso wie bei TELLER und WEIGERT<sup>3)</sup> aus folgender SCHRÖDINGER-Gleichung ergeben:

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2 C_1} M''(\varphi) + (E_{\text{rel.}} - E_p(\varphi)) M = 0, \quad (6)$$

wenn  $C_1$  das Trägheitsmoment einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die  $C-C$ -Achse bedeutet und  $\varphi$  den Winkel der relativen Verdrehung der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei der inneren Rotation mißt. Da dann für das Trägheitsmoment um die Figurenachs  $C = 2 C_1$  zu setzen ist, kommt gemäß (2) für  $E_{\text{rot.}}^{\text{ii}}$

$$E_{\text{rot.}}^{\text{ii}} = \left[ \mu(\mu + 1) + \tau^2 \left( \frac{A}{2C_1} - 1 \right) \right] \frac{\hbar^2}{8\pi^2 A}. \quad (7)$$

Ebenso wie bei TELLER und WEIGERT ergeben sich die Eigenwerte von (4) aus der Randbedingung

$$\left. \begin{array}{l} M(\varphi + 2\pi) = M(\varphi) \quad \text{für gerade } \tau \\ M(\varphi + 2\pi) = -M(\varphi) \quad \text{für ungerade } \tau. \end{array} \right\} \quad (8)$$

<sup>1)</sup> Die exakte gruppentheoretische und algebraische Behandlung der Äthangruppe, die rein mathematischer Natur ist, wird gleichzeitig in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften (Math.-Physik. Klasse) veröffentlicht. <sup>2)</sup> Siehe hierzu etwa A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Erg.-Bd. S. 157. <sup>3)</sup> TELLER und WEIGERT, loc. cit., S. 228.

Die bei der Verdrehung der beiden  $CH_3$ -Gruppen auftretende potentielle Energie  $E_p(\varphi)$  ist notwendig eine mit  $120^\circ$  periodische Funktion, da die Molekel bei einer derartigen Verdrehung wieder in sich übergeführt wird, sonst läßt sich keine Aussage über  $E_p(\varphi)$  machen. Die einfachste Annahme ist nun die, daß man für  $E_p(\varphi)$  einfach den Ansatz

$$E_p(\varphi) = a \cdot \cos 3\varphi \quad (7)$$

nimmt. Dieser Ansatz wird die wirklichen Verhältnisse zwar nicht exakt, aber sicherlich mit großer Annäherung richtig darstellen. Der Abstand vom Potentialminimum zum Maximum beträgt  $2a$  und wird kurz als Hemmung bezeichnet. Gleichung (4) mit dem Ansatz (7) für  $E_p$  ist im wesentlichen die MATHIEUSche Differentialgleichung. Es werden im Anschluß an (6) solche Lösungen gesucht, die sich bei Vermehrung des Arguments  $\varphi$  um  $2\pi$  mit  $e^{2\pi i}$  bzw.  $e^{\pi i}$  multiplizieren (periodische und halbperiodische Lösungen). Es gibt dann unter den Lösungen von (4) zum gleichen Eigenwert, da (4) schon mit  $2\pi/3$  periodisch ist, solche, die sich bei Vermehrung des Arguments um  $2\pi/3$  mit  $\sqrt[3]{e^{2\pi i}}$  bzw.  $\sqrt[3]{e^{\pi i}}$  multiplizieren<sup>1)</sup>. Die Eigenwerte, deren zugehörige Eigenfunktionen sich bei Vermehrung von  $\varphi$  um  $2\pi/3$  mit  $e^{l \cdot 2\pi i/3}$  multiplizieren, können wir nun durch die Zahl  $l$  charakterisieren, die vorläufig nur modulo 6 definiert ist. Die Zahl  $l$  kann leicht zu einer die Eigenwerte in ihrer energetischen Reihenfolge abzählenden Quantenzahl erweitert werden, wenn man den kleinsten etwa zu  $l \equiv 2 \pmod{6}$  gehörigen Eigenwert  $E_{\text{rel}}$  durch  $l=2$ , den nächstgrößeren durch  $l=2+6=8$ , den folgenden durch  $2+6+6=14$  usw. charakterisiert und analog für die anderen zu  $l \equiv 1$  usw. ge-  
hörtigen.

Hierbei ist folgendes zu beachten: Die zu  $l=1, 2, 4, 5$  usw. gehö-  
rigen Eigenwerte sind zweifach entartet, ebenso wie die Eigen-  
werte der Gleichung  $y'' + Ey = 0$ , jedoch sind die zu  $l=0, 3, \dots$  ge-  
hö-  
rigen Eigenwerte in einfache aufgespalten, nur der niedrigste zu  
 $l=0$  gehörige Eigenwert ist einfach. Es folgt also auf den zu  $l=4$   
gehö-  
rigen doppelt entarteten Eigenwert der zu  $l=5$  gehörige doppelt  
entartete, während dann zwei einfache zu  $l=6$  gehörige folgen<sup>2)</sup>.  
Wir wollen hinfort die beiden zu  $l=3, 6, 9$  usw. gehörigen Eigenwerte

<sup>1)</sup> Es ist dies ein allgemeiner Satz über Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten.

<sup>2)</sup> Bekannt ist diese Tatsache aus der Theorie der Metallelektronen, wo jeweils zwischen den beiden zu  $l=3, l=6, l=9$  usw. gehörigen Eigenwerten die verbotenen Energiebänder liegen.

mit  $E_3$  (rel.) und  $E_{3'}$  (rel.) usw. bezeichnen. Die Eigenwerte sind ab der Reihe nach:

$$E_0 \underline{E_1} \underline{E_2} E_3 E_{3'} \underline{E_4} \underline{E_5} E_6 E_{6'} \underline{E_7} \underline{E_8} E_9 E_{9'} \dots,$$

wo die unterstrichenen Eigenwerte doppelt entartet sind. Wenn  $a=0$  gilt, dann fallen auch  $E_3 E_{3'}$  usw. zusammen, und die  $E$  sind jetzt die Eigenwerte eines eindimensionalen Rotators für die oben formulierte Rand- bzw. Periodizitätsbedingungen. Für endliche Werte von  $a$  sind die Eigenwerte der MATHIEU-Gleichung für  $E_0 E_3 E_{3'} E_6 E_{6'}$  usw. von INCE und GOLDSTEIN<sup>1)</sup> tabelliert, die Zwischenwerte  $E_1 E_2$  usw. mußten neu berechnet werden<sup>2)</sup>.

Die Zuordnung der Eigenwerte zu den neun Symmetrieklassen, die nach der gruppentheoretischen Klasseneinteilung der Äthangruppe zu erweitern sind, gelingt wieder mit Hilfe algebraischer und gruppentheoretischer Methoden<sup>3)</sup>. Es gibt demnach neun verschiedenen Äthanmodifikationen I, II, ..., IX, die, wenn die Wechselwirkung der Spinkräfte der  $H$ -Atome vernachlässigbar klein sind, ebenso wie der Ortho- und Parawasserstoff nicht miteinander kombinieren.

Die Zustandssummen der einzelnen Modifikationen sollen in folgenden kurz angegeben werden<sup>4)</sup>. Damit die Formeln nicht zu unhandlich werden, machen wir von folgenden Abkürzungen Gebrauch:

$$\left. \begin{aligned} Z_{\mu, \tau}^{(2)}(T) &= \sum_{\tau} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} (4\mu + 2) e^{-[\mu(\mu+1) + \tau^2(A/2 C_1 - 1)] \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & \tau = 2, 4, 8, 10, 14, 16 \dots \\ Z_{\mu, \tau}^{(1)}(T) &= \sum_{\tau} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} (4\mu + 2) e^{-[\mu(\mu+1) + \tau^2(A/2 C_1 - 1)] \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & \tau = 1, 5, 7, 11, 13, 17 \dots \\ Z_{\mu, \tau}^{(6)}(T) &= \sum_{\tau} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} (2\mu + 1) e^{-[\mu(\mu+1) + \tau^2(A/2 C_1 - 1)] \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & \tau = 6, 12, 18, 24 \dots \\ Z_{\mu, \tau}^{(3)}(T) &= \sum_{\tau} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} (2\mu + 1) e^{-[\mu(\mu+1) + \tau^2(A/2 C_1 - 1)] \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & \tau = 3, 9, 15, 21 \dots \\ Z_{\mu, 0}^{(g)}(T) &= \sum_{\mu=g}^{\infty} (2\mu + 1) e^{-\mu(\mu+1) \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & g = 0, 2, 4, 6, 8 \dots \\ Z_{\mu, 0}^{(u)}(T) &= \sum_{\mu=u}^{\infty} (2\mu + 1) e^{-\mu(\mu+1) \hbar^2/8 \pi^2 A k T} & u = 1, 3, 5, 7, 9 \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

<sup>1)</sup> E. INCE, Proc. Roy. Soc. Edingburgh **46** (1925/26) 316. S. GOLDSTEIN Trans. Cambr. Phil. Soc. **28** (1923 bis 1928) 303. <sup>2)</sup> Die numerische Berechnung der Zwischenwerte hatte freundlicherweise Herr Dr. J. KARWEIL übernommen.

<sup>3)</sup> Die ausführliche Ableitung der Zuordnungsregeln wird in der in Fußnote 1 S. 362, erwähnten Veröffentlichung gegeben. <sup>4)</sup> Diese ergeben sich sofort aus den Zuordnungsregeln für die einzelnen Symmetrieklassen, siehe auch vorige Fußnote.

$$\left. \begin{aligned} Z_l^{(2)}(T) &= \sum_l e^{-E_l(\text{rel.})/kT} & l &= 2, 4, 8, 10, 14, 16 \dots \\ Z_l^{(1)}(T) &= \sum_l e^{-E_l(\text{rel.})/kT} & l &= 1, 5, 7, 11, 13, 17 \dots \\ Z_l^{(0)}(T) &= \sum_l e^{-E_l(\text{rel.})/kT} & l &= 0, 6, 6', 12, 12' \dots \\ Z_l^{(3)}(T) &= \sum_l e^{-E_l(\text{rel.})/kT} & l &= 3, 3', 9, 9', 15, 15' \dots \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

Hiermit bekommt man für die Zustandssummen der neun Modifikationen (I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX).

$$\left. \begin{aligned} Z_I(T) &= Z_{u,\tau}^{(2)}(T) \cdot Z_l^{(2)}(T) + Z_{u,\tau}^{(1)}(T) \cdot Z_l^{(1)}(T) \\ Z_{II}(T) &= Z_I(T) \\ Z_{III}(T) &= Z_{u,\tau}^{(2)}(T) \cdot Z_l^{(0)}(T) + Z_{u,\tau}^{(1)}(T) \cdot Z_l^{(3)}(T) \\ Z_{IV}(T) &= [Z_{u,\tau}^{(6)}(T) + Z_{u,0}^{(u)}(T)] \cdot Z_l^{(2)}(T) + Z_{u,\tau}^{(3)}(T) \cdot Z_l^{(1)}(T) \\ Z_V(T) &= Z_{IV}(T) \\ Z_{VI}(T) &= [Z_{u,\tau}^{(6)}(T) + Z_{u,0}^{(g)}(T)] \cdot Z_l^{(2)}(T) + Z_{u,\tau}^{(3)}(T) \cdot Z_l^{(1)}(T) \\ Z_{VII}(T) &= Z_{VI}(T) \\ Z_{VIII}(T) &= [Z_{u,\tau}^{(6)}(T) + Z_{u,0}^{(u)}(T)] \cdot Z_l^{(0)}(T) + Z_{u,\tau}^{(3)}(T) \cdot Z_l^{(3)}(T) \\ Z_{IX}(T) &= [Z_{u,\tau}^{(6)}(T) + Z_{u,0}^{(g)}(T)] \cdot Z_l^{(0)}(T) + Z_{u,\tau}^{(3)}(T) \cdot Z_l^{(3)}(T). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Bei den Zustandssummen  $Z_{u,\tau}^{(1)}$  ist zu beachten, daß die innere Summe über  $\mu$  von dem jeweiligen Zahlwert von  $\tau$  über alle ganzen Zahlen läuft. Daß einige Zustandssummen identisch sind, liegt daran, daß die betreffenden  $E_l(\text{rel.})$ -Eigenwerte entartet sind. Zu der einen Modifikation gehören dann in der Tat andere Zustände (Eigenfunktionen) als zu der anderen Modifikation, nur die Eigenwerte fallen zufällig zusammen.

In den Zustandssummen fehlt noch das infolge der Kernspintartung auftretende statistische Gewicht, das einfach als Faktor Zutritt.

Da der Kernspin des Kohlenstoffes verschwindet, der des Wasserstoffes gleich  $\frac{1}{2}$  ist, gibt es für die sechs  $H$ -Atome noch  $2^6 = 64$  Kerneinstellungen. Die Spinquantengewichte der neun Symmetriemodifikationen müssen also zusammen ebenfalls 64 ergeben. Ihre explizite Bestimmung gelingt wieder mit Hilfe gruppentheoretischer Methoden, die hier im einzelnen nicht angegeben werden sollen<sup>1)</sup>. Als Ergebnis erhält man:

<sup>1)</sup> Betreffs der expliziten Durchrechnung vgl. Fußnote 3, S. 354.

$$\left. \begin{array}{l} q_I = q_{II} = 16; \quad q_{III} = 8; \quad q_{IV} = q_V = 3; \quad q_{VI} = q_{VII} = 1; \\ q_{VIII} = 10; \quad q_{IX} = 6. \quad \sum q_i = 64. \end{array} \right\} (1)$$

Diese Spingewichte sind noch nicht mit den statistischen Gewichten zu identifizieren, da nicht jede Spineigenfunktion mit jeder Ortseigenfunktion kombiniert werden kann, sondern nur solche Kombinationen zulässig sind, die der Fermistatistik der  $H$ -Kerne genügen. Man erhält jetzt wieder auf gruppentheoretischem Wege für die statistischen Gewichte  $g^1$ ):

$$\left. \begin{array}{l} g_I = g_{II} = 4; \quad g_{III} = 2; \quad g_{IV} = g_V = 3; \quad g_{VI} = g_{VII} = 1; \\ g_{VIII} = 10; \quad g_{IX} = 6. \end{array} \right\} (1)$$

Die oben angegebenen Zustandssummen müssen noch mit den zugehörigen statistischen Gewichten  $g$  multipliziert werden. Im Fall der Interkombination sämtlicher Modifikationen gälte also für die resultierende Zustandssumme  $Z$ :

$$\left. \begin{array}{l} Z = 4 Z_I + 4 Z_{II} + 2 Z_{III} + 3 Z_{IV} + 3 Z_V + Z_{VI} + Z_{VII} + \\ \quad + 10 Z_{VIII} + 6 Z_{IX}. \end{array} \right\} (12)$$

Wir werden weiterhin jedoch annehmen, daß die Modifikationen ebenso wie der Ortho- und Parawasserstoff nicht miteinander interkombinieren, sondern daß sich das gasförmige Äthan ebenso verhält wie die Mischung von neun verschiedenen Einzelgasen. Hierzu ist noch das Mischungsverhältnis der Modifikationen aufzusuchen. Wie beim Ortho-Parawasserstoff suchen wir dazu das sich bei hohen Temperaturen einstellende Gleichgewicht der Modifikationen auf, welches durch das Verhältnis der Zustandssummen (mit statistischem Gewicht) gegeben wird.

Man übersieht nun leicht, daß bei hohen Temperaturen

$Z_I = Z_{II} = Z_{III} = 4 Z_{IV} = 4 Z_V = 4 Z_{VI} = 4 Z_{VII} = 4 Z_{VIII} = 4 Z_{IX}$  gilt, denn da in den ersten Zustandssummen der Entartungsfaktor  $4\mu + 2$  an Stelle von  $2\mu + 1$  und es doppelt so viel nicht durch 3 teilbare Zahlen  $\tau$  gibt wie durch 3 teilbare, sind die in den ersten drei Zustandssummen auftretenden über  $\mu$  und  $\tau$  erstreckten Summen viermal so groß wie die folgenden, während die einzelnen über  $l$  erstreckten Summen bei hohen Temperaturen<sup>2)</sup> alle praktisch gleich groß sind. Die Zustandssummen (mit statistischem Gewicht) verhalten sich demnach bei diesen Temperaturen wie

$$16:16:8:3:3:1:1:10:6.$$

<sup>1)</sup> Betreffs der Durchrechnung vgl. wieder Fußnote 3, S. 364. <sup>2)</sup> Die Bedingungen sind übrigens schon bei Zimmertemperatur erfüllt, wie die explizite numerische Berechnung der Zustandssummen zeigt.



Man erhält also für die Konzentrationen einer bei hohen Temperaturen eingefrorenen Mischung der Modifikationen:

$$\left. \begin{aligned} c_I = c_{II} = \frac{16}{64}; \quad c_{III} = \frac{8}{64}; \quad c_{IV} = c_V = \frac{3}{64}; \quad c_{VI} = c_{VII} = \frac{1}{64}; \\ c_{VIII} = \frac{10}{64}; \quad c_{IX} = \frac{6}{64}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

so, wie die Spingewichte verhalten.

Wir sind nunmehr in der Lage, die Zustandssummen der einzelnen Modifikationen numerisch auszuwerten und dann mit Hilfe der bekannten Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} C_{v_i}^{\text{rot.}} &= R \left( \frac{1}{T} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial (1/T)^2} (\ln g_i Z_i) \\ S_i^{\text{rot.}} &= R \left\{ \ln (g_i Z_i) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln (g_i Z_i)}{\partial (1/T)} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

die Rotationswärmen bzw. die Entropien der Rotation der einzelnen Modifikationen auszurechnen. Für die Mischung braucht man diese dann nur im gegebenen Verhältnis (13) zu addieren und im Falle der Entropie noch die Mischentropie

$$S_M = -R \sum c_i \ln c_i$$

hinzufügen.

Mit den bekannten Anteilen, die die Translationen und Rotationen zur spezifischen Wärme und Entropie liefern, kommt dann schließlich:

$$C_v = \frac{3}{2} R + \sum c_i C_{v_i}^{\text{rot.}} + \sum C_s \quad (15)$$

$$S_{\text{stat.}} = S_{\text{Trans.}} + \sum c_i S_i^{\text{rot.}} + \sum S_s + S_M \quad (16)$$

$$C_s = R \left( \frac{\Theta_s}{T} \right)^2 e^{\Theta_s/T} (e^{\Theta_s/T} - 1)^{-2},$$

$$S_{\text{Trans.}} = -2.30 + \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - R \ln p$$

( $M$  = Molekulargewicht;  $p$  = Druck in Atm.)

$$S_s = R \left( \frac{\Theta_s}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_s/T} - 1} - \ln (1 - e^{-\Theta_s/T}) \right).$$

Die so statistisch berechnete Entropie ist noch nicht direkt mit thermisch gemessenen zu vergleichen, da es im festen Äthan bei so tiefen Temperaturen, wenn nur noch Nullpunktsschwingungen vorhanden sind, wegen der Kernspinentartung dieser tiefste Energiezustand noch  $2^6 = 64$ fach entartet ist. Darum ist die thermische Entropie noch um  $R \ln 64$  zu vermehren, um zur eigentlichen absoluten Entropie zu gelangen. Wir werden aber später von der nach (16) berechneten Entropie einfach  $R \ln 64$  in Abzug bringen

und diesen Betrag mit der thermischen Entropie direkt vergleiche, was offenbar auf dasselbe herauskommt, als wenn man letztere auf die absolute Entropie umrechnet<sup>1)</sup>.

### Gesichtspunkte zur numerischen Berechnung der Zustandssummen.

Bei der numerischen Berechnung der Zustandssummen ist üblich, die Summen durch geeignete Integrale zu ersetzen. Bei sehr hohen Temperaturen ist dies sicher statthaft, in mittleren Temperaturgebieten ist es jedoch erforderlich, den Fehler abzuschätzen, den man hierbei begeht. Die Zustandssummen über  $\mu$  besitzen nun die Gestalt

$$\sum_{\mu=\tau}^{\infty} f(\mu), \text{ wo } f \text{ im allgemeinen von der Form}$$

$$(\alpha\mu + \beta)e^{-\gamma\mu^2 - \delta\mu + \varepsilon}$$

( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$  Konstanten)

ist. Zeichnet man sich die Kurve  $y=f(\mu)$  auf, so wird die Differenz  $\int_{\tau}^{\infty} f(\mu)d\mu - \sum_{\mu=\tau}^{\infty} f(\mu) = \Delta F$  durch den Gesamtflächeninhalt der kleinen Dreiecke (siehe Fig. 1) gemessen, wobei die einzelnen Dreiecksinhalte

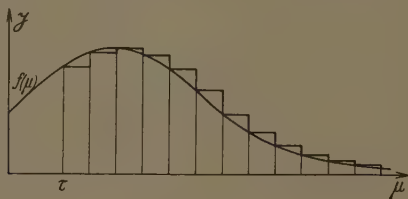


Fig. 1.

vor dem Maximum positiv und dahinter negativ gerechnet sind. Für den Flächeninhalt eines einzelnen Dreiecks gilt nach der SIMPSONschen Formel

$$\Delta F_{\mu} = \frac{1}{6} [f(\mu+1) - f(\mu)] + \frac{4}{6} \left[ f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) - f(\mu) \right], \quad (17)$$

wenn der linke Dreiecksendpunkt die Abszisse  $\mu$  besitzt. Es gilt natürlich  $\Delta F = \sum_{\mu=\tau}^{\infty} \Delta F_{\mu}$ . Wegen  $\lim_{\mu \rightarrow \infty} f(\mu) = 0$  für  $\mu \rightarrow \infty$  gilt

$$\sum_{\mu=\tau}^{\infty} [f(\mu+1) - f(\mu)] = -f(\tau). \quad (18)$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu LUDLOFF, loc. cit. (Zitat S. 359, Fußnote 1).

Für können wir auch setzen:

$$\sum_{\mu=\tau}^{\infty} \left[ f(\mu+1) - f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) + f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) - f(\mu) \right] = -f(\tau). \quad (18a)$$

Für das folgende führen wir die Abkürzungen ein:

$$\sum_{\mu=\tau}^{\infty} \left[ f(\mu+1) - f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) \right] \equiv X_{\tau} \quad \text{und} \quad \sum_{\mu=\tau}^{\infty} \left[ f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) - f(\mu) \right] \equiv Y_{\tau}. \quad (19)$$

Die in den eckigen Klammern stehenden Ausdrücke liefert die Taylor-Entwicklung mit Restglied:

$$\left. \begin{aligned} f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) - f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} f' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{8} f'' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{1}{48} f''' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{384} f'''' \left(\mu + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \vartheta'\right) \\ f\left(\mu + \frac{1}{2}\right) - f(\mu) &= \frac{1}{2} f' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{8} f'' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{1}{48} f''' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{384} f'''' \left(\mu + \frac{1}{2} \vartheta\right) \end{aligned} \right\} \quad 0 < \vartheta, \vartheta' < 1.$$

Durch Subtraktion dieser Entwicklungen und Summation über  $\mu$  erhält man

$$\left. \begin{aligned} X_{\tau} - Y_{\tau} &= \frac{1}{4} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} f'' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{1}{384} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} \left[ f'''' \left(\mu + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \vartheta'\right) + f'''' \left(\mu + \frac{1}{2} \vartheta\right) \right] \\ &\approx \frac{1}{4} \int_{\tau}^{\infty} f'' \left(\mu + \frac{1}{2}\right) d\mu = -\frac{1}{4} f' \left(\tau + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

In der letzten Gleichung konnten die Summen über  $f''$  und  $f''''$  einfach durch die entsprechenden Integrale ersetzt werden; wenn  $f''''$  nun nur überall hinreichend klein ist, kann die Summe über  $f''''$  vernachlässigt werden, und wenn zudem auch  $f''$  überall klein bleibt, so braucht auch der Unterschied zwischen der Summe und dem Integral über  $f''$  nicht mehr mitgeführt zu werden (siehe unten).

Es nun nach (19) und (18a)

$$X_{\tau} + Y_{\tau} = -f(\tau), \quad (21)$$

es folgt aus (20) und (21)

$$Y_{\tau} \approx -\frac{1}{2} f(\tau) + \frac{1}{8} f' \left(\tau + \frac{1}{2}\right). \quad (22)$$

Es (17) ergibt sich durch Summation über  $\mu$  bei Berücksichtigung von (18), (19) und (22)

$$\Delta F = \sum_{\mu=\tau}^{\infty} \Delta F_{\mu} \approx -\frac{1}{6} f(\tau) + \frac{4}{6} Y_{\tau} = -\frac{1}{2} f(\tau) + \frac{1}{12} f' \left(\tau + \frac{1}{2}\right). \quad (23)$$

Mithin ergibt sich<sup>1)</sup>

$$\sum_{\mu=\tau}^{\infty} f(\mu) \approx \int_{\tau}^{\infty} f(\mu) d\mu + \frac{1}{2} f(\tau) - \frac{1}{12} f' \left( \tau + \frac{1}{2} \right).$$

Die in (8) auftretenden Summen über  $\mu$  wurden mit Hilfe von (10) berechnet, also z. B.

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu=\tau}^{\infty} (4\mu + 2) e^{-[\mu(\mu+1) + \tau^2\beta] \alpha/kT} & \quad \alpha = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \\ = \left[ \frac{2kT}{\alpha} + (2\tau + 1) \right] e^{-[\tau(\tau+1) + \tau^2\beta] \alpha/kT} & \quad \beta = \left( \frac{A}{2C_1} - 1 \right) \\ + \left[ \frac{1}{6} (2\tau + 2)^2 \frac{\alpha}{kT} - \frac{1}{3} \right] e^{-[(\tau + \frac{1}{2})(\tau + \frac{3}{2}) + \tau^2\beta] \alpha/kT} & \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hierbei ist bereits das letzte Glied in dem berechneten Temperaturgebiet eine kleine Korrektur, die höchstens 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> der ersten beiden Glieder betrug, meist jedoch unter 1<sup>10</sup>/<sub>00</sub> lag. Über  $\tau$  und  $l$  wurde jeweils explizit bis zur Konvergenz aufsummiert.

Die endgültigen Zustandssummen bzw. ihre Logarithmen wurden als Funktionen von  $1/T$  im Gebiete  $1/T = 0.01250$  (80° K) bis  $1/T = 0.00200$  (500° K) jeweils in Abständen von  $\Delta(1/T) = 0.00075$  berechnet; die Differentiationen nach  $(1/T)$  (siehe Gleichung (1)) konnten dann mit genügender Genauigkeit numerisch durch Interpolation unter Heranziehung der zweiten und vierten Differenz gebildet werden<sup>2)</sup>.

### Ergebnisse der Berechnung der Rotationswärme und der Entropie.

Die Berechnung der gesamten Rotationswärme geschah unter Verwendung der Werte  $A = 40.1 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  und  $C_1 = 5.4 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  für die Trägheitsmomente der Äthanmolekel; für die Hemmung der inneren Rotation wurden verschiedene Werte ausprobiert und diejenige zunächst für richtig angesehen, für den die spezifische Wärme der inneren Rotation — das ist die um  $3/2 R$  verminderte gesamte Rotationswärme — bei den tiefsten Temperaturen Übereinstimmung mit den von HUNSMANN<sup>3)</sup> gemessenen Werten zeigte, da bei diesen Temperaturen der durch die Normalschwingungen verursachte Beitrag zur spezifischen Wärme, gleichgültig, welche Frequenz man für

<sup>1)</sup> Wenn man die Gleichung (24) auf  $f''$  anwendet, erkennt man, daß Integral und Summe in (20) gleichgesetzt werden können, wenn  $f''$  und  $f'''$  überall hinreichend klein sind. <sup>2)</sup> Zur numerischen Differentiation vgl. man RUNO

KÖNIG, Numerisches Rechnen, S. 263. <sup>3)</sup> HUNSMANN, Zitat S. 359, Fußn.

Der trittige  $\delta'$ -Schwingung einsetzt, verschwindend klein ist. Diese Übereinstimmung wurde erzielt, wenn man für die Hemmung (Niveaunterschied zwischen Minimum und Maximum der bei der Verteilung der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen auftretenden Potentialkurven) einen Wert von etwa 3400 cal ansetzt. Die Molwärmen der einzelnen Modifikationen I, II, . . . , IX unterscheiden sich, wie die Rechnung zeigt, sehr wenig voneinander, dies liegt letzten Endes daran, daß wegen der hohen Hemmung die innere Rotation mit großer Annäherung einfach durch eine Drillschwingung beschrieben werden kann, deren Frequenz für alle Modifikationen praktisch gleich groß ist, da trotz solcher hoher Hemmung die Beziehungen

$$E_0 = E_1 = E_2 = E_3; \quad E_3' = E_4 = E_5 = E_6$$

erfüllt sind, so daß also die Quantensprünge  $E_6^{\text{rel.}} \rightarrow E_0^{\text{rel.}}$  und  $E_5^{\text{rel.}} \rightarrow E_1^{\text{rel.}}$  usw., in den verschiedenen Zustandssummen auftreten, praktisch übereinstimmen.

Tabelle 1 enthält nun die einer Hemmung von 3420 cal entsprechenden Werte von  $C_{\text{Trans.}} + C_{\text{rot.}}$  im Vergleich zu den beobachteten  $C_e$ -Werten. Die Differenz beider, das ist der auf die Normalschwingungen entfallende Anteil der Molwärmen, ist in der vierten Spalte angegeben, die beiden letzten bringen dann die Darstellung der Schwingungswärme, wenn man einerseits die in der Arbeit von BARTHOLOMÉ und KARWEIL<sup>1)</sup> angegebenen Normalschwingungen, zum anderen an Stelle der daselbst angegebenen  $\delta'$ -Schwingung von  $740 \text{ cm}^{-1}$  eine solche von  $1130 \text{ cm}^{-1}$  nimmt und die übrigen beibehält<sup>2)</sup>. Der

Tabelle 1. Schwingungswärme für eine Hemmung von 3420 cal.

°C	$C_{T.R.}$ (ber.)	$C_e$ (exp.)	$C_s$ (exp.)	$C_s$ (ber.) $\nu' = 740 \text{ cm}^{-1}$	$C_s$ (ber.) $1130 \text{ cm}^{-1}$
	cal	cal	cal	cal	cal
00	6.45	6.4 <sub>7</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.01	0.00
50	7.03	7.3 <sub>0</sub>	0.2 <sub>7</sub>	0.27	0.12
00	7.45	8.1 <sub>4</sub>	0.6 <sub>9</sub>	1.04	0.57
50	7.72	9.2 <sub>7</sub>	1.5 <sub>5</sub>	2.26	1.48
00	7.90	10.6 <sub>7</sub>	2.7 <sub>7</sub>	3.79	2.73
73	8.07	12.8 <sub>7</sub>	4.8	6.0	4.9

1) BARTHOLOMÉ und KARWEIL, Zitat S. 360, Fußn. 1    2) Die angegebenen Temperaturen sind nicht diejenigen, für die die Rotationswärme berechnet wurde, es wurde vielmehr sowohl durch die berechneten Punkte der Molwärme als durch gemessenen Punkte eine glatte Kurve hindurchgelegt, die den Angaben von Tabelle 1 zugrunde liegt.

mittlere Fehler der für die vorgegebene Hemmung berechneten Molwärmern beträgt etwa 0.01 bis 0.02 cal, während der Fehler der gemessenen Molwärmern auf etwa 0.1 cal veranschlagt werden muß.

Man erkennt deutlich, daß eine  $\delta'$ -Schwingung von 1130 cm<sup>-1</sup> im ganzen Temperaturgebiet die Molwärme  $C_s$  bis auf 0.1 cal anzustellen gestattet, während eine solche von 740 cm<sup>-1</sup> bei hohen Temperaturen zu wesentlich anderen Ergebnissen führt.

Nimmt man übrigens eine Hemmung von nur 3000 cal an, würden die  $C_{T,R}$ -Werte bei 100° um 0.13 cal, bei 250° um 0.06 cal größer und bei 370° bereits etwas kleiner als die in der Tabelle angegebenen.  $C_s$  würde dann zwar bei 100° nach der Tabelle negativ sein, aber es ist durchaus möglich, daß die wahren  $C_c$ -Werte in diesem Temperaturgebiet um  $\sim 1/10$  cal größer angenommen werden müssen als in Tabelle 1. Man würde in diesem Falle zwischen 100° und 300° eine Übereinstimmung zwischen  $C_{s(\text{exp.})}$  und  $C_{s(\text{ber.})}$  bis auf 0.05 cal erzielen können<sup>1)</sup>. Es erscheint demnach für die Hemmung ein Wert zwischen 3000 cal und 3420 cal am wahrscheinlichsten. Eine wesentlich genauere Bestimmung der Hemmung ist im Augenblick mit den vorliegenden Messungen der spezifischen Wärme allein nicht möglich<sup>2)</sup>.

Man kann nun versuchen, die Ergebnisse der Entropieberechnung zur genaueren Entscheidung heranzuziehen. Die Berechnung der Normalentropie bei 25° C = 298.16° K und  $p=1$  Atm. nach Gleichung (16) liefert

$$S_{\text{Trans.}} = 36.12, \quad \sum c_i S_i^{\text{rot.}} = 22.26, \\ \sum S_s = 0.68, \quad S_M = 3.74, \quad R \ln 64 = 8.26,$$

wenn für die Hemmung der Wert 3420 cal gewählt wird, also:

$$S_{\text{stat.}}^{25} - R \ln 64 = 54.54 \text{ e.s.E.}$$

Und ebenso:  $S_{\text{stat.}}^{25} - R \ln 64 = 54.70 \text{ e.s.E.,}$

1) Zusatz bei der Korrektur: Die von KISTIAKOWSKY inzwischen gemessenen  $C_v$ -Werte liegen in der Tat bei 100° K um den angegebenen Betrag höher als die von HUNSMANN bestimmten.

2) Dazu kommt noch, daß das einfache Cosinuspotential der Hemmung den tatsächlichen Verhältnissen nicht genau entsprechen wird; eine Abweichung von der reinen Cosinusgestalt kann in der Molwärme schon Unterschiede von etwa  $1/10$  cal bringen, wie einige vergleichende Berechnungen mit kastenförmigen Potentialkurven zeigten, im allgemeinen übersteigen sie diesen Betrag aber nicht, sofern man nicht ganz ungewöhnliche Formen der Potentialkurve heranzieht.



Wert für die Hemmung 3000 cal angesetzt wird und die gleichen Frequenzen wie bei der Berechnung der Molwärme benutzt werden. Der thermisch gemessene Wert, der nach S. 367 mit  $S_{\text{stat.}} - R \ln 64$  verglichen werden muß, wurde zu<sup>1)</sup>

$$S_{\text{therm.}}^{25} = 54.8 \pm 0.2 \text{ e.s.E.}$$

bestimmt.

Der mit 3000 cal berechnete Wert stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen überein, während der mit der höheren Hemmung berechnete eben aus der angegebenen Fehlergrenze herausfällt. Eine alleinige Entropieberechnung würde sogar wenn man den letzten Zahlenangaben entnimmt, zugunsten einer Hemmung von 2600 bis 2700 cal sprechen, wenn man eine genaue Übereinstimmung mit dem gemessenen Mittelwert erstrebt; dann würde jedoch die berechnete Molwärme bei tiefen Temperaturen um 2.10 cal höher ausfallen als die gemessene, was wiederum unwahrscheinlich ist.

Der Vergleich von Entropie- und Molwärme spricht demnach für eine Hemmung von 3000 cal und eine Frequenz der  $\delta'$ -Schwingung  $\nu \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ .

Daß mit dieser Frequenz in der Tat eine Deutung des von BARTOLOMÉ und KARWEIL gemessenen Äthanspektrums möglich ist, soll in einer folgenden Arbeit gezeigt werden.

Es sei schließlich noch auf folgenden Punkt hingewiesen: Da die Zustandssummen der einzelnen Modifikationen sich in dem untersuchten Temperaturgebiet praktisch nur um konstante Faktoren unterscheiden, wird der Entropiewert praktisch nicht durch eine Interkombination mehrerer Modifikationen beeinflusst, da dann die Zustandssumme der neuen durch Vereinigung mehrerer der vorigen Modifikationen entstandenen Modifikation um einen bestimmten Faktor vergrößert ist (siehe etwa Gleichung (14)), so daß deren Entropieanteil größer wird als die Summe der Einzelentropien der vorigen Modifikationen, dafür fällt aber ein Teil der Mischentropie fort, der sich hiergegen gerade kompensiert. Ein Beispiel soll dies erläutern. Die Beiträge, die die Modifikationen I und II der Rotations- und Mischentropie liefern, haben, da diese Modifikationen nach (13) je ein Viertel des Gases ausmachen und hier

<sup>1)</sup> R. K. WITT und J. D. KEMP, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 273.

sogar für alle Temperaturen exakt  $Z_I = Z_{II}$  gilt, nach (14) und (I) die Gestalt:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} R \left\{ \ln(16 Z_I) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln(16 Z_I)}{\partial (1/T)} \right\} + \frac{1}{4} R \left\{ \ln(16 Z_I) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln(16 Z_I)}{\partial (1/T)} \right\} \\ & - \frac{1}{4} R \ln \frac{1}{4} - \frac{1}{4} R \ln \frac{1}{4} = \frac{1}{2} R \left\{ \ln(16 Z_I) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z_I}{\partial (1/T)} \right\} + \frac{1}{2} R \ln 4. \end{aligned}$$

Fassen wir die beiden Modifikationen I und II zu einer neuen zusammen, die dann die Hälfte des ganzen Gases ausmacht, so muß ihre Zustandssumme mit statistischem Gewicht gleich der Summe der beiden Zustandssummen mit statistischem Gewicht der früheren Modifikationen I und II sein, also zu  $16 Z_I + 16 Z_I = 32 Z_I$  angesetzt werden, damit erhält man für ihren Beitrag zur Rotations- und Mischentropie

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} R \left\{ \ln(32 Z_I) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln(32 Z_I)}{\partial (1/T)} \right\} - \frac{1}{2} R \ln \frac{1}{2} \\ & = \frac{1}{2} R \left\{ \ln(16 Z_I) - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z_I}{\partial (1/T)} \right\} + \frac{1}{2} R \ln 4, \end{aligned}$$

also denselben Ausdruck wie vorher. Eine richtige Bestimmung der Quantengewichte der überhaupt möglichen Modifikationen bleibt aber für eine zuverlässige Entropieberechnung unentbehrlich. Es läßt sich also, da die Unterschiede der einzelnen Zustandssummen zu geringfügig sind bzw. sich nur um temperaturunabhängige Faktoren unterscheiden, durch Messung der Molwärme und Entropie noch nicht entscheiden, ob und welche Interkombinationsverbote wirklich eingehalten werden. In Analogie zum Wasserstoff ist allerdings anzunehmen, daß die Verbote auch beim Äthan praktisch wirklich eingehalten werden. Man versteht jetzt auch unmittelbar, daß bei Äthan die aus dem Gleichgewicht und der thermischen Messung erfolgten Bestimmungen der Entropie zu dem gleichen Wert führen, da eine eventuelle beim Gleichgewicht neu zu beachtende Interkombination mehrerer Modifikationen bei der numerischen Auswertung nicht ins Gewicht fällt.

Das hier erhaltene Ergebnis legt es nahe, auch bei anderen Kohlenwasserstoffen (Propan usw.) einen ähnlichen Wert für die Hemmungen der verschiedenen inneren Rotationen anzunehmen und zu versuchen, die Größe ihrer Entropie, Molwärme usw. zu berechnen. Ja, man kann, wenn die Verhältnisse ähnlich liegen, die inneren Rotationen einfach durch stark anharmonische Drillschwingungen ersetzen, deren Anharmonizität allerdings für die Berechnung der

thermodynamischen Größen bereits merklich ist<sup>1)</sup>. Die hohe Hemmung sorgt dann automatisch dafür, daß die Zustandssummen der verschiedenen Modifikationen sich bei normalen Temperaturen praktisch nur um temperaturunabhängige Faktoren unterscheiden (S. 373), daß man also die durch die Symmetriemodifikationen bedingten Implikationen einfach umgehen kann. Den Anharmonizitätsgrad der Drillschwingungen kann man dabei wieder aus den Eigenwerten der MATHIEUSchen Differentialgleichung entnehmen. Für nicht zu hohe Temperaturen dürfte dies Verfahren immerhin eine brauchbare Näherung an die Wirklichkeit sein.

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 3, S. 358.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

7. Juni 1938.

## Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans.

### IV. Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Äthans.

Von

J. Goubeau und J. Karweil.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 38.)

Das RAMAN-Spektrum des Äthans wurde mit einer lichtstarken Apparatur aufgenommen. Die gefundenen Linien werden mit den bereits bekannten verglichen. Neue Linien liegen bei  $786\text{ cm}^{-1}$  und  $1491\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $E'$ -Grundschiwingung des Äthans, die im RAMAN-Spektrum auftreten sollte, konnte in diesem bisher noch nicht aufgefunden werden, so daß man auf eine indirekte Ermittlung angewiesen war<sup>1)</sup>. Da nun aber die sichere Kenntnis gerade dieser Grundschiwingung von größter Bedeutung für die Beurteilung der Größe der Hemmung bei der inneren Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Äthanmolekel ist, schien es wünschenswert, das RAMAN-Spektrum dieser Substanz erneut unter Bedingungen aufzunehmen, die den Nachweis auch besonders schwacher Linien gestatten. Es wurde daher flüssiges Äthan als Versuchssubstanz benutzt, wenn auch hierdurch eine gewisse Linienverschiebung gegenüber dem Spektrum des Gases in Kauf genommen werden mußte.

#### Beschreibung der Versuchsanordnung.

In Fig. 1 ist ein Querschnitt durch die benutzte Apparatur gezeichnet. In einem Dewargefäß  $D$ , das oben mit einer Haube  $H$  luftdicht abgeschlossen ist, befindet sich das unten mit einer Planplatte geschlossene Gefäß  $G$ , in das ungefähr  $120\text{ cm}^3$  Äthan kondensiert wurden. Zu diesem Zweck wurde das Dewargefäß mit flüssigem Äthylen als Kühlflüssigkeit gefüllt. Die von der Quarzlampe  $Q$  (Heraeus-Quarzlampe, 1500 Kerzen) eingestrahelte Wärmemenge wurde durch eine Kühlschlange  $K$  abgeführt, in die flüssige Luft aus einem

<sup>1)</sup> E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 1.

cht gezeichneten Vorratsgefäß gedrückt wurde. Durch Variation  
r durchgedrückten Luftmenge konnte die Temperatur des Bades  
rändert werden. Unter dem Streugefäß befand sich im Winkel  
n  $45^\circ$  gegen die Rohrachse geneigt ein kleiner Spiegel  $S$ , der  
s Streulicht durch die an dieser  
elle freien Wände des Dewars  
am Spektrographen lenkte. Inner-  
alb des Kältebades und zwischen  
ewar und Spektrograph war der  
strahlengang durch Loch- und Röhren-  
enden  $R$  völlig abgeschirmt, um  
irektes Licht und Streulicht aus dem  
thylen weitgehend fernzuhalten. Die  
intrittsstelle des Lichtes in den  
ewar blieb durch die von der Lampe  
entwickelte Wärme eisfrei, während  
as Beschlagen der rückwärtigen Aus-  
ritsstelle des Lichtes durch gelegent-  
ches Abwischen mit einem mit  
lycerin befeuchteten Wattebausch  
erhindert wurde. Zur Justierung  
onnte das Gefäß  $G$  innerhalb des  
ewars gedreht werden. Zu diesem  
weck war es mit der Äthanbombe  
ber eine Glasfeder  $F$  verbunden. Der  
strahlengang wurde mittels einer bei  
angebrachten Lampe kontrolliert.  
Die Aufnahmen wurden mit dem Zeiß-  
schen Spektrographen für Physiker  
(Dreiprismensatz nach FÖRSTERLING)  
und der kleinsten Kamera mit der  
Öffnung 1:1.9 ausgeführt. Bereits in  
Stunde wurde ein vollständig durch-

belichtetes Spektrum erhalten, in dem sämtliche Linien enthalten  
waren. Da vor allem aber auch die schwächsten Linien erfaßt werden  
sollten, so wurden Aufnahmen bis zu 4 Stunden Belichtungszeit aus-  
geführt. Es kamen Agfa-Normalplatten zur Anwendung.

Das Äthan wurde durch Hydrierung von technischem Äthylen  
mittels eines Nickelkatalysators hergestellt. Nichthydriertes Äthylen

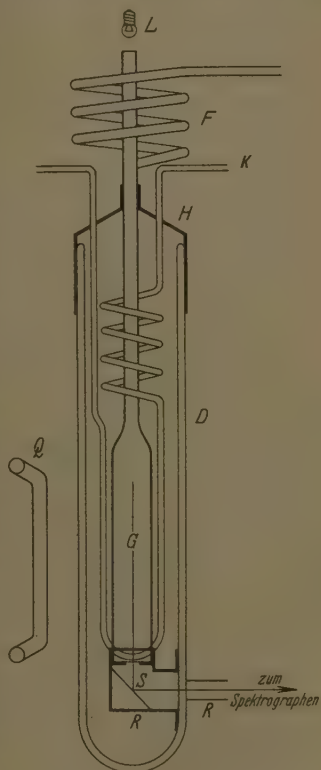


Fig. 1.  
Querschnitt durch die Apparatur.

wurde mit rauchender Schwefelsäure entfernt. Im Spektrum treten außer den Linien des Äthylens, die aus der Kühlflüssigkeit stammen, keine für eine Fremdsubstanz charakteristischen Linien auf. Infolgedessen können alle weiteren Linien eindeutig dem Äthan zugeordnet werden.

### Ergebnisse.

Als Mittel aus sechs Aufnahmen ergaben sich folgende Frequenzen: 786 (2sb) (*k*, *e*); 964 (1) (*k*); 991 (8) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1335 (5b) (*k*, *e*); 1461 (7b) (*k*, *f*, *e*); 1491 (3) (*k*, *e*); 1620 (2) (*k*, *e*); 2729 (6) (*q*, *p*, *o*, *k*); 2791 (4sb, dopp.?) (*q*, *k*); 2876 (10) (*p*, *o*, *k*, *i*); 2939 (10) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*); 2956 (5) (*q*, *p*, *k*); 3002 (5) (*q*, *o*, *k*); 3072 (2) (*q*, *p*, *o*).

In der ersten Klammer befinden sich die geschätzten Intensitäten mit Angabe der Breite der Linien, in der zweiten Klammer die Quecksilberlinien, von denen die Frequenzen angeregt gefunden wurden.

Von diesen Linien gehören 1620 (2), 3002 (5) und 3072 (2) dem Äthylen an. Es ist wahrscheinlich, daß diese Äthylenlinien nicht von einer Verunreinigung des Äthans herkommen, sondern aus dem Äthylen, das als Badflüssigkeit diente, wie eine Probeaufnahme von Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol als Badflüssigkeit erwies, bei der neben den Linien des Tetrachlorkohlenstoffs auch die stärksten Linien des Benzols vorgefunden wurden. Die Linie 1335 wurde in das Äthanspektrum aufgenommen, obwohl an der gleichen Stelle eine starke Linie des Äthylens liegt (1339), da ihre Intensität bedeutend höher gefunden wurde (5), als ihr Verhältnis zu den übrigen Äthylenlinien erwarten läßt. Da derartige Intensitätsschätzungen ungenau sind, so ist diese Linie mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Arbeit den früheren Beobachtungen an Äthan gegenübergestellt.

Die neuesten Messungen von G. GLOCKLER und M. M. RENFREW liefern durchweg höhere Werte der Schwingungen und konnten mit Ausnahme der Linie  $2922\text{ cm}^{-1}$  bestätigt werden. Diese Linie kann bei unseren ungefilterten Aufnahmen und bei der Dispersion von 250 bis  $350\text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  nur als  $2922(0)$  nachgewiesen werden, da  $2922(q) = 2877(p)$ ,  $2922(p) = 2955(q)$  und  $2922(k) = 2729(i)$ . An der Stelle  $2922(o)$  konnte keine Linie nachgewiesen werden. Die Linie  $964\text{ cm}^{-1}$  (bzw.  $979\text{ cm}^{-1}$ ) ist dem Äthan  $C^{12}-C^{13}$  zuzuordnen und entspricht der Linie  $991\text{ cm}^{-1}$  des normalen Äthans. Einen überzeugenden Grund dafür, weshalb von uns für diese Linie ein unver-



Tabelle 1.

Diese Arbeit	Flüssig		Gasförmig	
	GLOCKLER und RENFREW <sup>1)</sup>	DAURE <sup>2)</sup>	LEWIS und HOUSTON <sup>3)</sup>	BHAGAVANTAM <sup>4)</sup>
786 (2)				
964 (1)	979			975 (s)
991 (8)	994	990 (3)	993 (3)	993 (5)
1335 (2)			1344 (ss)	
1461 (7)	1463	1460 (1)		1460 (s)
1491 (3)				
2729 (6)	2733		2744 (2)	
2791 (4)	2768		2778 (0)	
2876 (10)	2884	2890 (5)	2899 (6)	2900 (9)
	2912			
2939 (10)	2941		2940 (1)	
2956 (5)	2963	2950 (5)	2955 (7)	2955 (10)

hältnismäßig tiefer Wert gefunden wurde vermögen wir nicht anzugeben. Theoretisch wäre eine Frequenzverschiebung von etwa  $16\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß sich diese Frequenz nur von  $k$  angeregt beobachten läßt, da sie von  $e$  angeregt mit der stärkeren Linie 2729 ( $k$ ) kollidiert. Von  $k$  angeregt tritt sie nur als äußerst schwache Linie auf, deren Frequenz deshalb auch mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet ist.

Neben den bisher bekannten Linien konnten noch zwei neue Frequenzen bei  $786\text{ cm}^{-1}$  und  $1491\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Die erste der beiden Linien, eine sehr schwache und sehr breite Linie, konnte nur dadurch mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß die Quecksilberlinie  $4358\text{ Å}$  ( $e$ ) kurz vor der photographischen Platte aus dem Spektrum herausgeblendet wurde. Dadurch wurde der durch die notwendigen langen Belichtungszeiten hervorgerufene Lichthof dieser Linie, der gerade in das Gebiet von  $600$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  fiel, unterdrückt. Andererseits fällt die Linie  $786$  ( $k$ ) in eine Empfindlichkeitslücke der Platte, so daß sie z. B. in der in Fig. 2 abgebildeten Photometerkurve<sup>5)</sup> nicht beobachtet werden kann, während die  $e$ -Linie

<sup>1)</sup> G. GLOCKLER und M. M. RENFREW, J. chem. Physics **6** (1938) 295.  
<sup>2)</sup> P. DAURE, Ann. Physique **12** (1929) 375. <sup>3)</sup> C. M. LEWIS und W. V. HOUSTON, Physic. Rev. (2) **44** (1933) 903. <sup>4)</sup> S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **1** (1932) 595. Proc. Ind. Acad. Sci. **2** (1935) 86. <sup>5)</sup> Für die Aufnahme der Photometerkurve stellte Herr Prof. Dr. G. Joos freundlicherweise die Einrichtungen seines Institutes zur Verfügung.

deutlich zu erkennen ist. Da sie jedoch auf drei Platten als deutliche Linie von  $e$  angeregt und im Mikroskop auch von  $k$  angeregt zu beobachten war, ist ihre Existenz als vollständig gesichert zu betrachten. Auch die Zugehörigkeit zu einer Verunreinigung kann ausgeschlossen werden, da keine der in Frage kommenden Verunreinigungen des Äthans eine Linie, und zwar müßte es die stärkste Linie sein, in dieser Gegend besitzt. Als Äthanlinie muß auch  $1491\text{ cm}^{-1}$  bezeichnet werden, die als schwacher Trabant von  $1461\text{ cm}^{-1}$  sowohl von  $k$  wie von  $e$  angeregt aufgefunden wurde. Auch in dem

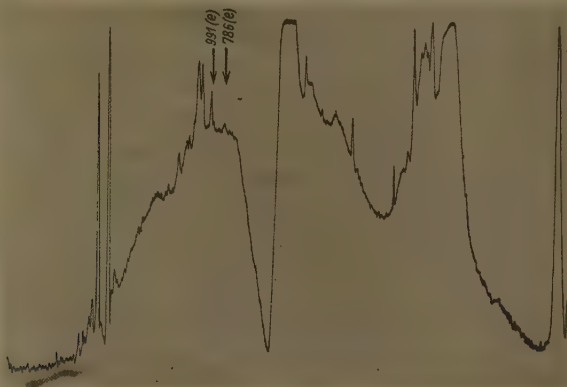


Fig. 2. Photometerkurve des RAMAN-Spektrums von Äthan.  
(Belichtungszeit: 1 Stunde; Vergrößerung: 4fach.)

sehr ähnlich gebauten Methylalkohol wurden von J. WAGNER<sup>1)</sup> die beiden Linien  $1452\text{ cm}^{-1}$  und  $1471\text{ cm}^{-1}$  festgestellt.

Beim Vergleich der Spektren des gasförmigen und flüssigen Äthans fallen vor allem die starken Verschiebungen bei einem Teil der  $CH$ -Frequenzen auf, die auf eine Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen sind. Dadurch bedingt, treten natürlich auch Unterschiede zwischen den Ultrarotmessungen, die am Gas ausgeführt worden sind, und den RAMAN-Spektren der flüssigen Phase auf. Auffallend ist die vollständige Umkehr der Intensitäten der beiden Linien  $2940\text{ cm}^{-1}$  und  $2955\text{ cm}^{-1}$  beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand.

<sup>1)</sup> J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36.

Die endgültige Zuordnung der beobachteten RAMAN-Linien zu bestimmten Normalschwingungen erfolgt gemeinsam mit denen des Rotarotspektrums in der folgenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit. Weiterhin schulden wir Dank Herrn Prof. Dr. L. BIRCKENCH, Clausthal, für die leihweise Überlassung des Spektrographen.

Zusatz bei der Korrektur: Nach Einreichung des Manuskriptes erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von GLOCKLER und RENFREW (J. chem. Physics 6 (38) 409), die auf ihren Aufnahmen Andeutungen einer schwachen breiten Linie bei  $813\text{ cm}^{-1}$  finden. Diese entspricht zweifellos der in dieser Arbeit bei  $786\text{ cm}^{-1}$  gefundenen Linie. Da die Schwingung  $813\text{ cm}^{-1}$  wegen ihrer Schwäche nur genau festgelegt werden kann, ist die Frequenzdifferenz gegen  $786\text{ cm}^{-1}$  veränderlich.

Göttingen, Allgemeines chemisches Universitäts-Laboratorium.  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

28. Juni 1938.

## Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans.

### V. Zuordnung der Ultrarot- und RAMAN-Linien zu den Normalschwingungen.

Von

J. Karweil und Klaus Schäfer.

(Eingegangen am 27. 6. 38.)

Unter Verwendung der in der Arbeit III diskutierten Frequenz von  $1140\text{ cm}^{-1}$  an Stelle von  $740\text{ cm}^{-1}$  für die  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung des Äthans werden die in I und IV mitgeteilten Ultrarotbanden und RAMAN-Linien als Grundtöne, Obertöne und Kombinationstöne gedeutet. Für die Äthanmolekel muß ebenso wie in I, damit eine vollständige Zuordnung möglich ist, die Symmetrieklasse  $D_{3h}$  zugrunde gelegt werden.

#### Einleitung.

An einer früheren Stelle wurden von BARTHOLOMÉ und KARWEIL<sup>1)</sup> neue Messungen des Ultrarotspektrums des Äthans mitgeteilt und eine Deutung der Ultrarot- und RAMAN-Linien gegeben.

Diese Deutung der einzelnen Banden als Ober- und Kombinationstöne geschah wesentlich unter Verwendung einer Frequenz von  $740\text{ cm}^{-1}$  für die entartete  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung. Da nun in der voranstehenden Arbeit III gezeigt wurde, daß die Messungen der Molwärme und der thermischen Entropie des Äthans nur mit einer Frequenz der  $\delta'$ -Schwingung von etwa  $1130\text{ cm}^{-1}$  in Einklang zu bringen sind, muß noch gezeigt werden, daß eine Deutung des Äthanspektrums mit  $\delta' \sim 1130\text{ cm}^{-1}$  an Stelle von  $740\text{ cm}^{-1}$  möglich ist. Dies soll im folgenden geschehen.

An dem früher gewonnenen Ergebnis, daß die Äthanmolekel zur Symmetrieklasse  $D_{3h}$  gehört, daß also die  $H$ -Atome der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen einander gegenüberstehen (nicht auf Lücke), kann festgehalten werden. Der wesentliche Anhalt hierfür ist, daß die bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande nur in dem  $D_{3h}$ -System zu erklären ist, während eine Deutung im  $D_{3d}$ -System fraglich bleibt<sup>2)</sup>. Die  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung ist nämlich im System  $D_{3h}$  eine  $E''$ -Schwingung, deren erster Oberton ultrarotaktiv ist, während der Grundton ver-

<sup>1)</sup> E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 1. Im folgenden mit I bezeichnet.    <sup>2)</sup> Man vgl. auch Tabelle 4 in I, S. 19.

ben ist. Es läßt sich daher die Bande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  im System I einfach als Oberton der fraglichen  $E''$ -Grundschiwingung deuten. Im System  $D_{3d}$  ist jedoch der Oberton der  $\delta'$ -Schwingung nicht ultraktiv, und eine anderweitige Deutung dieser Bande als Kombinationston ist in diesem System nicht möglich, worauf schon in I hingewiesen worden ist<sup>1)</sup>. Mit dieser Deutung besitzt man nunmehr auch einen spektroskopischen Anhalt für die Frequenz des Grundtons. Wenn die  $\delta'$ -Schwingung streng harmonisch wäre, so müßte ihre Frequenz zu  $\frac{1}{2} \cdot 2230\text{ cm}^{-1} = 1115\text{ cm}^{-1}$  angesetzt werden; man wird aber nicht fehlgehen, wenn man, da diese Schwingung sicher stark anharmonisch sein wird<sup>2)</sup>, ihre Grundfrequenz ein wenig größer, z. B. zu  $1140\text{ cm}^{-1}$  annimmt.

Im RAMAN-Spektrum ist allerdings an dieser Stelle keine Linie gefunden worden, obwohl dieser Ton im RAMAN-Spektrum nach den in I, S. 15. gegebenen Auswahlregeln aus Symmetriegründen nicht verboten ist. Betrachtet man aber das Schwingungsbild der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung genauer (I, S. 21), so bemerkt man, daß gerade bei dieser Schwingung die Größe und damit die Polarisierbarkeit der Molekel kaum geändert wird, insbesondere kommt es nach I, Tabelle 3, gerade zu den Größen  $c_{xz}$  und  $c_{yz}$  an. Bei der eingezeichneten Schwingung (I, S. 21) macht aber die Bewegung der einen  $\text{CH}_3$ -Gruppe den Anteil, den die andere zu  $c_{xz}$  bzw.  $c_{yz}$  beiträgt, gerade wieder rückgängig. Der RAMAN-Effekt kann diese Linie darum bei dieser Bewegungsform nicht auftreten; nur wenn die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht in derselben Ebene, sondern in zwei senkrecht zur  $C-C$ -Achse gelegenen Ebenen schwingen, wäre eine schwache RAMAN-Linie zu erwarten; eine derartige Schwingungsform besagte, daß die beiden in der entarteten  $E'$ -Schwingung enthaltenen einfachen Schwingungen um  $90^\circ$  gegeneinander phasenverschoben sein müssen, um eine RAMAN-Linie zu liefern. Wegen der starken Kräfte, die zwischen den beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen bestehen und die sich in der hohen Hemmung deutlich zeigen<sup>3)</sup>, dürfte ein In-Phase-Schwingen der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen wesentlich wahrscheinlicher sein, so daß sich diese  $E''$ -Schwingung nahezu so verhält wie zwei  $A''$ -Schwingungen, die im RAMAN-Spektrum überhaupt verboten sind. Die der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung zugehörige RAMAN-Linie wird also gerade wegen der großen Kräfte zwischen den  $\text{CH}_3$ -Gruppen so schwach sein, daß man sie selbst bei

<sup>1)</sup> I, Tabelle 4, S. 19.      <sup>2)</sup> Man vgl. hierzu das in I, S. 21 angegebene Schwingungsbild.      <sup>3)</sup> Vgl. III.

längerer Belichtung infolge des dann stärkeren kontinuierlichen Untergrundes nicht findet. Bei höheren Temperaturen, bei denen die Verteilung über alle verschiedenen Phasendifferenzen gleichmäßiger ist, dürfte demnach die Intensität dieser Linie stärker sein. Der Umstand, daß im Gase häufig andere Linien stärker hervortreten als in der Flüssigkeit, beruht wohl auf einem ähnlichen Temperatureffekt.

Da die Hemmung der inneren Rotation zu etwa 3000 cal festgelegt wurde<sup>1)</sup>, ist diese praktisch mit einer allerdings stark anharmonischen  $A_1''$ -Drillschwingung identisch, deren Grundschiwingung und erster Oberton sich zu  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  und  $530 \text{ cm}^{-1}$  ergeben<sup>2)</sup>. Für die Deutung des ultraroten Äthanspektrums ist nun auch die Möglichkeit der Kombination dieser inneren Rotation mit einer der übrigen Normalschwingungen zu berücksichtigen.

### Die Zuordnung der gemessenen Banden zu den Normalschwingungen

Es braucht also nur noch die Zuordnung für die Symmetrie  $D_3$  durchgeführt zu werden. Die Auswahlregeln sind bereits an anderer Stelle angegeben worden<sup>3)</sup>. Die tiefste  $A_1'$ -Schwingung liegt bei  $993 \text{ cm}^{-1}$ . Der zweiten ist die Frequenz  $1344 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Die schnellste der  $A_1'$ -Schwingungen endlich besitzt den Wert  $2930 \text{ cm}^{-1}$ . Das Vorhandensein zweier Schwingungen bei  $2900 \text{ cm}^{-1}$  und  $2955 \text{ cm}^{-1}$  erklärt sich aus dem Auftreten einer Fermientartung zwischen der  $A_1'$ -Grundschiwingung und dem Oberton  $E''^2 (1460^2) = A_1' + E' (2920)$ . Die dabei noch auftretende  $E'$ -Komponente gibt im RAMAN-Effekt Anlaß zu der Linie  $2940 \text{ cm}^{-1}$ . Im Ultrarotspektrum kann man sie nicht erkennen, weil sie durch die in dieser Gegend vorhandenen starken Grundschiwingungen völlig zugedeckt wird. Im RAMAN-Effekt der Flüssigkeit sind die Linien gegenüber den Messungen im Gas nicht nur verschoben, sondern auch in der Intensität stark verändert. Als Ursache dafür hat man anzunehmen, daß die Größe der Kopplung zwischen den beiden Schwingungen, die in Entartung treten, durch zwischenmolekulare Kräfte geändert wird.

Die einzige  $A_1''$ -Schwingung ist weder im RAMAN- noch im Ultrarotspektrum erlaubt. Diese Drillschwingung soll zur Deutung des Spektrums im Einklang mit obiger Berechnung zu  $310 \text{ cm}^{-1}$  an-

<sup>1)</sup> Siehe III.

<sup>2)</sup> Dies folgt aus den Eigenwerten  $E_0, E_6, E_6'$  der Schr.-Gl. für die gehemmte Rotation bei der angegebenen Hemmung, siehe auch III.

<sup>3)</sup> Siehe I, S. 14/15.



kommen werden. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch einige Kombinationsschwingungen, in denen sie auftritt und auf die später eingegangen werden soll, wahrscheinlich gemacht.

Die Zuordnung der  $A_2'$ -Schwingungen bleibt gegenüber der früheren Deutung ungeändert. Schwingungen dieses Charakters liegen bei  $1379\text{ cm}^{-1}$  und  $2955\text{ cm}^{-1}$ .

Von den  $E'$ -Schwingungen wird die tiefste im Ultrarotspektrum bei  $827\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Auswahlregeln gestatten — speziell für das System  $D_{3h}$  — das Auftreten von  $E'$ -Schwingungen sowohl im Ultrarot- wie im RAMAN-Spektrum. Die einzige RAMAN-Schwingung, die dafür in Frage kommt, ist die Frequenz  $786\text{ cm}^{-1}$ . Die starke Verschiebung rührt offenbar von den in der Flüssigkeit auftretenden zwischenmolekularen Kräften her, die sich gerade bei einer Knickschwingung, bei der das ganze Molekül deformiert wird, in verstärktem Maße bemerkbar machen müssen. Die zweite  $E'$ -Schwingung liegt bei  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Zur Erklärung der Aufspaltung in zwei gleich starke Linien muß man wiederum eine Fermientartung zwischen einem Grundton und einem Kombinations- bzw. Oberton annehmen. Die einzige Kombination, die hierfür in Frage kommt, ist die mit den beiden zunächst auf anderem Wege bestimmten Frequenzen  $A_1'$  ( $310$ ) +  $E''$  ( $1140$ ) =  $E''$  ( $1450$ ). Die Deutung der ultraroten  $\perp$ -Bande bei  $2440\text{ cm}^{-1}$  als  $E''^2$  ( $1140^2$ ) ist bereits erwähnt worden<sup>1)</sup>. Die noch fehlende  $E'$ -Schwingung wurde ungeändert bei  $2980\text{ cm}^{-1}$  gelassen.

Von den  $E''$ -Schwingungen wurde die Frequenz  $1140\text{ cm}^{-1}$  bereits erwähnt. Eine andere  $E''$ -Schwingung liegt bei  $1460\text{ cm}^{-1}$ , wo sie mit der einen RAMAN-aktiven Komponente der dort aufspaltenden  $A_2'$ -Schwingung zusammenfällt. Die restliche  $E''$ -Grundbande wurde bei  $2770\text{ cm}^{-1}$  verschoben<sup>2)</sup>. Infolge einer Resonanzentartung mit  $A_2'^2$  ( $827^2$ ) +  $E''$  ( $1140$ ) =  $E''$  +  $A_2''$  ( $2794$ ) spaltet sie auf in zwei Linien bei  $2744\text{ cm}^{-1}$  und  $2778\text{ cm}^{-1}$ . Die nicht aufspaltende  $A_2''$ -Komponente gibt zu einer Ultrarotabsorption bei  $2755\text{ cm}^{-1}$  Anlaß. Ein Charakteristikum der hier vorliegenden Fermientartung ist es, daß

<sup>1)</sup> Allerdings war diese Bande in I als Überlagerung zweier  $\perp$ -Banden gedeutet worden. Eine eindeutige Entscheidung zwischen  $\perp$ - und  $\perp$ -Bande ist hier allerdings nicht möglich, da es sich um eine schlecht aufgelöste Bande handelt (vgl. auch I, Fig. 2). Der experimentelle Befund ist daher auch mit dieser Deutung im Einklang.

<sup>2)</sup> Auf die Berechnung der spezifischen Wärme und der Entropie für Temperaturen unterhalb  $400^\circ\text{ K}$  hat diese Verlagerung keinen Einfluß.

die Linien in der Flüssigkeit noch weiter von dem gemeinsamen Mittelwert verschoben sind.

Die Deutung der noch ausstehenden Frequenzen bleibt ungeändert bis auf zwei Stellen. An der einen Stelle tritt die Grundbande  $A_2''$  (2954) in Fermientartung mit  $E'$  (1490) —  $E''$  (1460) = —  $E''$  (2950) und  $E'$  (1140 — 310) —  $E''$  (1460) =  $A_2''$  —  $E''$  (2950). Die RAMAN-Komponenten bleiben natürlich unsichtbar, da sie ja nicht wie die Ultrarotkomponenten. Intensität aus einer Grundbande mit der sie aufspalten, beziehen können.

Die Zuordnung der kurzwelligeren Schwingungen ist naturgemäß immer sehr vieldeutig, so daß besondere Schlüsse hieraus nicht gezogen werden können. Es wurde daher nur noch der Versuch gemacht, die -Frequenzen  $3186\text{ cm}^{-1}$  und  $3227\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen, während auf eine Deutung der im Ultrarotspektrum gefundenen -Schwingungen bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  kein Wert mehr gelegt wurde.

Tabelle 1 gibt nochmals eine Übersicht über die Deutung der gefundenen Schwingungen. Die Grundbanden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Eine Erklärung des experimentellen Befundes ist in dieser Arbeit und in III formal unter der Annahme einer relativ hohen Hemmung der inneren Rotation von  $\sim 3000\text{ cal}$  und mit Hilfe einer Frequenz der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung von  $1140\text{ cm}^{-1}$  gelungen.

Die von der Chemie immer geforderte praktisch freie Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Äthans liegt demnach insofern nicht vor als bei normalen Temperaturen eine Drehung der einen  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegen die andere äußerst selten vorkommt. Das Argument der organischen Chemie, das für die „freie Drehbarkeit“ des Äthans angeführt wird, daß nämlich keine Isomere von Äthanderivaten wie  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  je nach der Stellung der beiden  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen zueinander gefunden worden sind, steht aber mit einer Hemmung der angegebenen Größe nicht im Widerspruch. Die Hemmung ist nämlich als Aktivierungsenergie einer Reaktion



anzusprechen. (Die Indices sollen hier die einzelnen H-Atome der sich drehenden  $\text{CH}_3$ -Gruppe in ihrer Reihenfolge abzählen.) Ist nun die Hemmung der inneren Rotation der  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Molekel von

Tabelle 1. Deutung der beobachteten Banden.

= Grundbande. Bei größeren Frequenzdifferenzen zwischen Gas- und Flüssigkeitsmessungen sind letztere mit aufgeführt und mit *RE fl.* bezeichnet.

Beobachtet		Deutung
Frequenz	Charakter	
786	<i>RE</i>	$E' Gb$
827	<i>UR</i> ⊥	
975	<i>RE</i>	$I_s$
993	<i>RE</i>	$A'_1 Gb$
1344	<i>RE</i>	$A'_1 Gb$
1379	<i>UR</i>	$A''_2 Gb$
1460	<i>RE</i>	$E'' Gb$
1465	<i>UR</i>	{ $A'_1 (310) + E'' (1140) = E'' (1450)$
1491	<i>RE</i>	
1495	<i>UR</i>	{ $E' Gb$
2230	<i>UR</i> ⊥	
2302	<i>UR</i>	$E''^2 (1440^2) = A'_1 + E' (2230)$
2660	<i>UR</i> ⊥	$E' (827) + E'' (1465) = A''_2 + (2292)$
2729	<i>RE fl.</i>	$E'^2 (827^2) + A'_1 (993) = E' (2647)$
2744	<i>RE</i>	{ $E' Gb$ 2790
2778	<i>RE</i>	
2791	<i>RE fl.</i>	{ $E'^2 (827^2) + E'' (1140) = E'' + A''_2 (2794)$
2755	<i>UR</i>	
2876	<i>RE fl.</i>	{ $A'_1 Gb$ 2940
2900	<i>RE</i>	
2955	<i>RE</i>	{ $E''^2 (1465) = A'_1 + E' (2930)$
2940	<i>RE</i>	
2895	<i>UR</i>	{ $A''_2 Gb$ 2950
2954	<i>UR</i>	
3007	<i>UR</i>	{ $E'' (1460) + E' (1480) = A''_2 + E'' (2940)$
3000	<i>UR</i> ⊥	
		{ $E'' (1460) + E' (1140 + 310) = A''_2 + E'' (2950)$
3100	<i>UR</i> ⊥	$E' Gb$ 2980
		$E'^2 (827^2) + E' \left( \frac{1460}{1480} \right) = E' (3114)$
3186	<i>UR</i>	
3227	<i>UR</i>	{ $A''_2 (2895) + A'_1 (310) = A''_2 (3205)$
		{ $A'_1 (1344) + A''_2 (1379) + A'_1 (540) = A''_2 (3250)$

Tabelle 2. Zusammenstellung der Grundfrequenzen des Äthans.

$A'_1$	993 cm <sup>-1</sup>	$A''_2$	
	1344 cm <sup>-1</sup>		1379 cm <sup>-1</sup>
	2930 cm <sup>-1</sup>		2955 cm <sup>-1</sup>
$E''$	1140 cm <sup>-1</sup>	$E'$	827 cm <sup>-1</sup>
	1460 cm <sup>-1</sup>		1480 cm <sup>-1</sup>
	2770 cm <sup>-1</sup>		2980 cm <sup>-1</sup>

$A'_1$  310 cm<sup>-1</sup>

erselben Größenordnung wie die des Äthans, so finden bei normalen Temperaturen in der Zeiteinheit bereits so viele Übergänge von der einen isomeren Form zur anderen statt, daß eine Isolierung von erartigen Isomeren unmöglich ist.

Die relativ großen Wechselwirkungskräfte, die bei der Verdrehung der  $CH_3$ -Gruppen auftreten, lassen sich nicht allein als VAN DER WAALSSche Wechselwirkung der  $H$ -Atome der einzelnen Gruppen verstehen, man muß vielmehr auch noch mit der Möglichkeit des Auftretens von chemischen Kräften (Austauschkräften) zwischen den  $H$ -Atomen rechnen, es dürfte demnach die Valenzkraft der  $H$ -Atome nicht restlos an den zugehörigen  $C$ -Atomen abgesättigt werden<sup>1)</sup>.

Es könnte also geradezu eine Resonanz verschiedener Strukturen wie bei der sogenannten Hydrogenbindung vorliegen; die Größenordnung dieser Resonanzkräfte liegt ja zwischen den eigentlich chemischen und VAN DER WAALSSchen Kräften, wie es hier bei der Hemmung der freien Drehbarkeit des Äthans der Fall ist<sup>2)</sup>.

Der Umstand, daß die  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung mit  $1140\text{ cm}^{-1}$  eine wesentlich höhere Frequenz besitzt als die  $\delta'(\sigma, a)$ -Schwingung mit  $\tilde{\nu} = 827\text{ cm}^{-1}$ , bereitet dem Verständnis im ersten Augenblick insofern Schwierigkeiten, als man normalerweise eine umgekehrte Lage der beiden Schwingungen oder praktisch in beiden Fällen die gleiche Frequenz erwarten würde  $\delta'(\sigma, s) \leq \delta'(\sigma, a)$ , denn die Kräfte, die bei diesen beiden Normalschwingungen beansprucht werden, sind durchaus die gleichen<sup>3)</sup>. Betrachten wir aber die  $\delta'(\sigma, a)$ -Schwingung genauer, so sieht man, daß bei der Knickung der beiden  $CH_3$ -Gruppen gegen die  $C-C$ -Achse zwei Kräfte in Erscheinung treten, nämlich einmal eine Kraft, die bestrebt ist, den natürlichen Winkel zwischen der  $C-C$ -Valenzrichtung und den  $H$ -Atomen einer Gruppe aufrecht zu erhalten (eigentliche Knickkraft), zum anderen ist es die zwischen den  $H$ -Atomen der verschiedenen  $CH_3$ -Gruppen auftretende Kraft. Diese Kräfte müssen aber als anziehende Kräfte angesprochen wer-

<sup>1)</sup> Von W. TAYLOR (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 56 (1937) 898) wird ebenfalls das Vorhandensein einer valenzartigen Bindung zwischen den  $H$ -Atomen eines Methylrestes und einer an diesen gebundenen anderweitigen Atomgruppe diskutiert.

<sup>2)</sup> Von dieser Tatsache ausgehend, ergibt sich ein Ausblick auf den Umstand, daß bei höheren Temperaturen ein Zerfall des Äthans in  $C_2H_4$  und  $H_2$  einsetzt, der zum Teil adiabatischer Natur ist (H. SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) 31 (1935) 79). Wegen der großen Anziehung der  $H$ -Atome besteht die Möglichkeit, daß bei solchen Molekülschwingungen, bei denen sich zwei  $H$ -Atome sehr nahekommen (z. B.:  $\delta'(\sigma, a)$ -Normalschwingung), eine  $H_2$ -Molekel im Äthan vorgebildet wird und demnach eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß die Molekel im nächsten Augenblick spontan eine  $H_2$ -Molekel abspaltet und als  $C_2H_4$  zurückbleibt.

<sup>3)</sup> I, S. 21, Fig. 6.

da, weil diese Annahme allein mit der Symmetrieklasse  $D_{3h}$  des Äthans im Einklang steht, worauf schon in I hingewiesen wurde. Die Wirkung dieser letzteren Kräfte besteht nun, wenn die  $CH_3$ -Gruppen schon gegen die  $C-C$ -Achse eingeknickt sind, in der Erzeugung eines zusätzlichen Drehmoments, das bestrebt ist, die Knickung zu vergrößern. Man sieht unmittelbar in I, Fig. 6, daß die Abstände derjenigen  $H$ -Atome, die aufeinander zuschwingen, vergrößert, aber die der auseinanderschwingenden verkürzt werden. Während also die eigentliche Knickkraft bestrebt ist, die Einknickung der Molekel rückgängig zu machen, wirkt die andere Kraft gerade im entgegengesetzten Sinne, wodurch die Frequenz erniedrigt wird. Bei der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung (siehe die Fig. 6 in I, S. 21) ändert sich der Abstand der  $H$ -Atome der beiden  $CH_3$ -Gruppen voneinander nicht, folgedessen kann die Gegenwirkung der zweiten Kraft nicht mehr so groß sein wie bei der vorigen Normalschwingung. Qualitativ wird man darum sagen können, daß die  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung um so höher liegt, je höher die  $\delta'(\sigma, a)$ -Schwingung in der Frequenzskala liegen wird, je größer die Kräfte zwischen den  $H$ -Atomen der beiden  $CH_3$ -Gruppen sein werden, d. h. je größer die Hemmung der inneren Rotation ist. Eine solche Hemmung steht darum mit der wesentlich höheren Frequenz der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung und der Tatsache der Anziehung der beiden  $CH_3$ -Gruppen (Symmetrieklasse  $D_{3h}$ ) im Einklang.

Eine modellmäßige Berechnung verschiedener Normalschwingungen des Äthans ist von HOWARD<sup>1)</sup> durchgeführt worden; er gibt doch gerade die Berechnungsart für die hier interessierende  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung nicht an, sondern nur das Ergebnis  $\delta' \sim 1005 \text{ cm}^{-1}$ . Außerdem benutzt er bei der Berechnung der anderen Normalschwingungen an keiner Stelle eine Wechselwirkungskraft zwischen den  $H$ -Atomen der beiden  $CH_3$ -Gruppen, wie wir es hier getan haben. Aber gerade bei der Bestimmung dieser  $\delta'$ -Knickschwingung nun noch zusätzlich eine solche Kraft angenommen hat, läßt sich seinen Angaben ebenfalls nicht entnehmen, sein Ergebnis ist darum auch nicht direkt kontrollierbar. Allein eine Verschiedenheit der bei der  $\delta'(\sigma, a)$ - und  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung auftretenden reduzierten Massen kann einen solchen großen Frequenzunterschied sicher nicht erklären, und ein Unterschied der reduzierten Massen wäre beim Fehlen der Kräfte zwischen den  $H$ -Atomen der verschiedenen  $CH_3$ -Gruppen das einzige Argument

<sup>1)</sup> J. B. HOWARD, J. chem. Physics 5 (1937) 442.

zur Erklärung überhaupt irgendeines Frequenzunterschiedes der beiden Schwingungen.

Der oben zuerst angeführte Grund betreffs der Lage der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung und die von der Chemie geforderte „freie Drehbarkeit“ haben wesentlich dazu beigetragen, daß in den früheren Arbeiten über die Molwärme des Äthans der Deutung mit kleiner Hemmung und der Frequenz der  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung von  $740\text{ cm}^{-1}$  vor den andere der Vorzug gegeben war. Erst die experimentelle Bestimmung des Abfalls der Rotationswärme durch HUNSMANN (II) hat dann die Entscheidung zugunsten der höheren Hemmung und der Frequenz von  $1140\text{ cm}^{-1}$  für die  $\delta'(\sigma, s)$ -Schwingung gebracht, mit der das gemessene Ultrarot- und RAMAN-Spektrum ebenfalls gedeutet werden konnte.

Herrn Prof. EUCKEN möchten wir an dieser Stelle für sein großes Interesse an dieser und den vorangehenden Arbeiten sowie für einige Ratschläge an entscheidender Stelle danken.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

27. Juni 1938.



## Kristallbau des Cyclohexans und einiger einfacher Derivate desselben.

Von

O. Hassel und A. M. Sommerfeldt.

(Eingegangen am 1. 7. 38.)

Die Struktur des kubisch kristallisierenden Cyclohexans wird diskutiert und wird gezeigt, daß die Moleküle bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes erhebliche Rotationsfreiheit besitzen. Auch bei tieferen Temperaturen muß eine gewisse Beweglichkeit angenommen werden. Die Kristalle von Cyclohexanol, Cyclohexanon und Chlorcyclohexan sind unmittelbar unter dem Schmelzpunkt kubisch, die Moleküle rotieren auch in diesen Gittern.

Die Struktur des kubischen Cyclohexans wurde 1930 von HASSEL und H. KRINGSTAD röntgenographisch untersucht<sup>1)</sup>. Unsere damalige Versuchstechnik brachte es mit sich, daß die auf einen Iriddraht sublimierten, recht großen Kristalle während des Exponierens nicht gedreht werden konnten, und wir erhielten DEBYE-Diagramme mit recht großen Schwärzungsflecken. Wir zweifelten doch nicht an der Richtigkeit unserer Indizierungen und der daraus berechneten Elementarzelle (Gitterkonstante  $a = 8.41 \text{ \AA}$ ). Trotz aller Bemühungen gelang es uns jedoch nicht, eine zufriedenstellende Kristallstruktur abzuleiten, und wir haben deshalb die Elementarstrukturbestimmung neu diskutieren müssen. Mit verbesserter Aufnahmetechnik<sup>2)</sup> wurde eine Reihe neuer Aufnahmen angefertigt, und zwar einige bei Temperaturen von etwa  $-40^\circ$ , andere bei etwa  $-5^\circ \text{ C}$ . Gleichzeitig wurde eine möglichst sorgfältige Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festem Cyclohexan bei etwa  $-5^\circ$  durchgeführt, unter Benutzung eines besonders hierfür angefertigten Pyknometers, welches die völlige Entfernung von Luftspuren gestattete. Die Bestimmung des Pyknometervolumens geschah durch Auswägen mit Quecksilber von derselben Temperatur. Wir fanden  $\rho = 0.837 \text{ g/cm}^3$ .

Eine kritische Durchsicht aller bei tieferen Temperaturen erhaltenen Diagramme leitete uns zu der Auffassung, daß die Indizierung

<sup>1)</sup> O. HASSEL und H. KRINGSTAD, Tidsskr. Kjemi og Bergv. **10** (1930) 128.

<sup>2)</sup> Vgl. CHR. FINBAK und O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 75.

der Tabelle 1 entsprechend erfolgen mußte. Diese Indizierung, die ohne Berücksichtigung der oben mitgeteilten Dichtebestimmung erfolgte, ergab also eine Gitterkonstante  $a = 8.76 \text{ \AA}$ . Berechnet man aus diesen Zahlen die Zahl  $n$  der  $C_6H_{12}$ -Moleküle im Elementarwürfel, so bekommt man:

$$n = \frac{8.76^3 \cdot 0.837}{1.65 \cdot 84.1} = 4.05,$$

während der frühere Wert  $a = 8.41$ ,  $n = 3.58$  ergeben hätte.

Die aufgefundenen Reflexe zeigen, daß nur die Raumgruppen  $T^1$ ,  $T^1_d$ ,  $T^1_h$ ,  $O^1$  und  $O^1_h$  in Betracht kommen. Eine Diskussion der Struktur wurde unter der Voraussetzung fester Atomlagen durchgeführt, indem aus naheliegenden Gründen die klassische, hochsymmetrische „Treppenform“ zugrunde gelegt und mit einem  $C-C$ -Abstand benachbarter Atome von  $1.54 \text{ \AA}$  gerechnet wurde. Die Molekülschwerpunkte werden rein geometrisch einen Freiheitsgrad besitzen, indem sie auf den Raumdiagonalen liegen müssen. Es ist jedoch nicht einzusehen, weshalb eine ungleichmäßige räumliche Verteilung der Moleküle realisiert sein sollte, und wir haben deshalb ohne Bedenken die Molekülschwerpunkte in  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$  und  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$  verlegt. Es zeigt sich, daß unter den genannten Voraussetzungen, und zwar in der Raumgruppe  $T^1$ , eine Struktur abgeleitet werden kann, die eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung berechneter und beobachteter Intensitäten ergibt. Zur Beschreibung dieser Struktur, die ohne unsere speziellen Voraussetzungen sechsparemetrig wäre, genügt nunmehr eine einzige Angabe; wir benutzen den Winkel  $v$ , um den das in  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  gelegene Molekül um seine Hauptachse gedreht werden muß, damit ein  $C$ -Atom desselben in die Ebene zu liegen kommt, die durch die Raumdiagonale der Elementarzelle (Hauptachse des Moleküls) und eine der Koordinatenachsen gelegt werden kann. Die Rechnung ergab eindeutig, daß nur ein enger Winkelbereich in Frage kommt, und daß der Wert  $v = 57^\circ$  die beste Übereinstimmung gibt. Die Koordinatenwerte  $xyz$  bzw.  $x'y'z'$  zweier  $C$ -Atome desselben Moleküls, aus denen die Koordinaten der übrigen  $C$ -Atome mittels der für die Raumgruppe  $T^1$  gültigen Beziehungen eindeutig folgen, sind dann z. B.:

$$\begin{array}{lll} x = 0.368 & y = 0.1717 & z = 0.1597 \\ x' = 0.132 & y' = 0.3283 & z' = 0.3403. \end{array}$$

Die mittels dieser  $C$ -Koordinaten in bekannter Weise berechneten Intensitäten finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1. DEBYE-Diagramm des  $C_6H_{12}$  bei  $-40^\circ C$ .

 Fe-Strahlung,  $\lambda K_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$ , 1 cm entspricht  $3.935^\circ$ .

$2\theta$ (cm)	Intensität	$\theta$	$hkl$	Intensität ber. ( $v = 57^\circ$ )
2.54	st.	$10.00^\circ$	$\beta 111$	
2.80	s.st.	$11.02^\circ$	111	834.3
2.94	s.schw.	$11.58^\circ$	$\beta 200$	
3.25	s.st.	$12.79^\circ$	200	156.6
3.62	s.schw.	$14.25^\circ$	210	2.5
3.94	schw.	$15.50^\circ$	211	67.3
4.55	s.schw.	$17.95^\circ$	220	8.8
4.90	mst.	$19.28^\circ$	300, 221	$48.1 + 122.4$
5.10	s.schw.	$20.08^\circ$	310	28.6
5.44	s.schw.	$21.42^\circ$	311	91.3
5.70	schw.	$22.43^\circ$	222	133.3
6.30	s.schw.	$24.81^\circ$	321	32.6
6.54	schw.	$25.75^\circ$	400	44.5
6.88	s.schw.	$27.08^\circ$	410	2.6
7.00	schw.	$27.55^\circ$	330, 411	$5.8 + 30.1$
7.67	s.schw.	$30.18^\circ$	421	4.0

 Gitterkonstante  $a = 8.76 \text{ \AA}$ .

Der kleinste C—C-Abstand von C-Atomen benachbarter Moleküle wird in diesem Falle etwa  $5 \text{ \AA}$ , ein Wert der nach unseren bisherigen Erfahrungen über derartige Abstände in Kohlenwasserstoffen auffallend groß erscheint. Die Annahme einer Rotation der Moleküle um ihre Hauptachse würde daran nur wenig ändern; die in bekannter Weise durchgeführte Rechnung zeigt übrigens, daß die Intensitäten im Falle einer solchen Rotation deutlich von den tatsächlich beobachteten abweichen müßten.

 Tabelle 2. DEBYE-Diagramm des  $C_6H_{12}$  bei  $-8^\circ C$ .

 Cu-Strahlung,  $\lambda K_\alpha = 1.539 \text{ \AA}$ , 1 cm entspricht  $3.868^\circ$ .

$2\theta$ (cm)	Intensität	$\theta$	$hkl$
2.00	schw.	$7^\circ 44'$	$\beta 111$
2.26	st.	$8^\circ 44'$	111
2.61	s.st.	$10^\circ 6'$	200
3.97	s.schw.	$15^\circ 22'$	300, 221
4.38	schw.	$16^\circ 56'$	311
5.3	s.schw.	$20^\circ 30'$	400

 Gitterkonstante  $a = 8.76 \text{ \AA}$ .

Diagramme des Cyclohexans, bei Temperaturen aufgenommen die etwa  $10^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes liegen, sind deutlich von denjenigen verschieden, die bei etwa  $-40^\circ$  erhalten werden (vgl. d. Tabelle 2). Sie zeigen die typischen Merkmale von Diagrammen eines Gitters mit rotierenden Molekülen. Es muß in diesem Zusammenhang vor allem auf die eingehenden Arbeiten CHR. FINBAKS<sup>1)</sup> über Rotation von Molekülen in Kristallen hingewiesen werden, in denen außer einem großen Beobachtungsmaterial auch eine weitgehend theoretische Behandlung der hierher gehörenden Fragen enthalten ist. Anknüpfend an die Untersuchungen FINBAKS haben wir eine Reihe einfacher Cyclohexanderivate unter dem Polarisationsmikroskop kristallisieren lassen und, falls sie in isotropen Kristallen erstarrten, röntgenographisch untersucht. Die betreffenden Flüssigkeiten, in dünnen Glasröhrchen eingeschlossen, befanden sich in einem unversilberten DEWAR-Gefäß, welches mit Aceton gefüllt war. Durch allmähliches Eintragen, von fester Kohlensäure wurde die Temperatur des Acetons langsam erniedrigt, während die Glasröhrchen im Polarisationsmikroskop beobachtet wurden. Folgende Ergebnisse wurden bisher erhalten:

Cyclohexanol, Cyclohexanon und Chlorcyclohexan erstarren alle in kubischen Kristallen, die bei tieferer Temperatur eine Umwandlung in eine nichtkubische, doppelbrechende Form erleiden. Besonders schön konnte im Falle des Cyclohexanons die Bildung wohl ausgebildeter kubischer Kristallformen beobachtet werden. Große kubische Kristalle des Cyclohexanols wurden gelegentlich in einer Vorratsflasche beobachtet, deren Inhalt im Arbeitszimmer langsam kristallisierte. Es ist interessant, daß Bromcyclohexan nicht mehr kubisch erstarrt, und auch nicht Cyclopentanon. Beides ist im Sinne der Überlegung von CHR. FINBAK durchaus verständlich. Die Auswertung der DEBYE-Diagramme von  $C_6H_{11}OH$ ,  $C_6H_{10}O$  und  $C_6H_{11}Cl$  findet sich in der Tabelle 3. Wir möchten ausdrücklich betonen, daß die Bestimmung von Gitterkonstanten aus DEBYE-Diagrammen von Substanzen, wie die drei zuletzt genannten, sowie von Cyclohexan selbst in der Nähe seines Schmelzpunktes wegen der beschränkten Zahl von Linien, ihrer recht großen Breite und der kleinen Abbeugungswinkel mit recht großer Unsicherheit behaftet ist. Aufnahmen der Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur zeigten die nach

<sup>1)</sup> CHR. FINBAK, Tidsskr. Kjemi og Bergv. 17 (1937) 145; 18 (1938) 101. Arch. f. Mathem. og Naturvidensk. XLII (1938). Nr. 1.

abelle 3. DEBYE-Diagramme von a)  $C_6H_{11}OH$ , b)  $C_6H_{10}O$ , c)  $C_6H_{11}Cl$ .  
Cu-Strahlung,  $\lambda K_\alpha = 1.539 \text{ \AA}$ , 1 cm entspricht  $3.868^\circ$ .

2 $\theta$ (cm)	Intensität	$\theta$	$hkl$
a) Cyclohexanol bei $+7^\circ \text{C}$ .			
2.0	schw.	$7^\circ 44'$	$\beta 111$
2.24	s.st.	$8^\circ 39'$	111
2.59	st.	$10^\circ 1'$	200
3.98	s.schw.	$15^\circ 23'$	300, 221
4.57	schw.	$17^\circ 41'$	222
Gitterkonstante $a = 8.83 \text{ \AA}$ .			
b) Cyclohexanon bei $-55^\circ \text{C}$ .			
2.08	schw.	$8^\circ 2'$	$\beta 111$
2.30	s.st.	$8^\circ 54'$	111
2.66	st.	$10^\circ 18'$	200
4.07	s.schw.	$15^\circ 44'$	300, 221
4.66	schw.	$18^\circ 1'$	222
Gitterkonstante $a = 8.61 \text{ \AA}$ .			
c) Chloreyclohexan bei $-55^\circ \text{C}$ .			
2.07	mst.	$8^\circ$	$\beta 111$
2.19	s.st.	$8^\circ 27'$	111
2.52	st.—s.st.	$9^\circ 45'$	200
4.07	s.schw.	$15^\circ 45'$	310
Gitterkonstante $a = 9.05 \text{ \AA}$ .			

n schon zitierten Untersuchungen FINBAKS zu erwartende große Ähnlichkeit mit den Diagrammen der kubischen festen Substanzen. Untersuchungen über Mischkristallbildung sind im Gange. Vorläufig wird erwähnt werden, daß Cyclohexan und Cyclohexanol in allen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden imstande sind.

Oslo, Chemisches Institut der Universität. Physikalisch-chemische Abteilung.  
Juni 1938.

## Berichtigung

zu der Arbeit:

Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen  
des Äthans

I. Das Ultrarotspektrum und die Normalschwingungen des Äthans  
von E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 1.

In der einzigen Formel in der Mitte von S. 7 ist ein Druckfehler stehengeblieben auf den Herr Dr. K. H. HELLWEGE freundlicherweise aufmerksam machte. Stat

$$\lambda = 2 d \sin (\alpha + \beta) \cos \beta$$

muß es richtig heißen

$$\lambda = 2 d \sin \alpha \cos \beta.$$

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

27. Juni 1938.

J. Karweil.

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. II Vj. 38. 1200.



# Das Absorptionsspektrum des Permanganations in verschiedenen Kristallgittern.

Von

J. Teltow.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 38.)

Das Absorptionsspektrum des  $MnO_4^-$ -Ions wird bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes an Mischkristallen mit farblosen Salzen und an dünnen Schichten von Permanganate untersucht.

## I. Einleitung.

Die bekannte rosa bis tiefviolette Farbe der Permanganate läßt darauf schließen, daß es sich hier um die Eigenabsorption des  $MnO_4^-$ -Ions handelt, denn die Farbe ist weitgehend unabhängig vom Kation. Es ist schon lange bekannt, daß dieses im grünen Spektralgebiet auftretende Absorptionsspektrum kein Kontinuum ist, sondern aus einzelnen Banden besteht.

Bereits WIEDEMANN<sup>1)</sup> untersuchte die Absorption und Reflexion dünner Schichten von  $KMnO_4$ . CHRISTIANSEN<sup>2)</sup> entdeckte an einem Prisma aus  $KMnO_4$ -Lösung anomale Dispersion. In der Folgezeit befassen sich zahlreiche Arbeiten mit dem Spektrum von  $KMnO_4$ -Lösung, und es werden vier bis acht intensive und idistante Banden gefunden: außerdem scheinen auch im Rot<sup>3)</sup> und Ultraviolett<sup>4)</sup> weitere Banden zu existieren. Infolge der Verwaschenheit der Banden fehlen aber die Angaben über Anzahl und Wellenlänge der Banden sehr verschieden, je nach Autor und Methode<sup>5)</sup>.

Die Erfahrungen mit anderen Kristallen linienhafter Absorption legten es näher, durch Tiefkühlung ein Spektrum mit mehr Einzelheiten zu erzielen. Dies gelang in einer Arbeit von SCHNETZLER<sup>6)</sup>, der mit flüssiger Luft abkühlte. Wegen der Schwierigkeit, dünne Schichten von reinem  $KMnO_4$  herzustellen, untersuchte er Mischkristalle mit  $KClO_4$  und fand sieben Banden mit deutlicher Struktur und konstantem Abstand von  $767\text{ cm}^{-1}$ . SCHNETZLER bestimmte weiter die Zahl der klassischen Ersatzoszillatoren und fand sie größenordnungsmäßig gleich 1 pro Molekulation. Hierin unterscheidet sich also das  $MnO_4^-$ -Ion sehr stark von den linienhaft absorbierenden Kationen ( $Cr^{3+}$ , seltene Erden), wo dieselbe Zahl etwa gleich 10 ist.

<sup>1)</sup> E. WIEDEMANN, Pogg. Ann. **151** (1874) 625.    <sup>2)</sup> C. CHRISTIANSEN, Wied. Ann. **19** (1883) 257.    <sup>3)</sup> A. HAGENBACH u. R. PERCY, Helv. chim. Acta **5** (1922) 454.    <sup>4)</sup> V. VLÈS und A. SIMCHEN, C. R. Acad. Sci. Paris **193** (1931) 581.    <sup>5)</sup> B. LANGE und C. SCHUSTERIUS, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 293.    <sup>6)</sup> K. SCHNETZLER, physik. Chem. (B) **14** (1931) 241.

Aus mehreren Gründen war es erwünscht, diese Untersuchung fortzusetzen. Vor allem ließ die Verwendung von flüssigem Wasserstoff eine noch bessere Auflösung der Bandenstruktur und damit auch deutliche Änderungen des Spektrums von Salz zu Salz erwarten. Daher sollte systematisch an einer größeren Reihe von Salzen der Einfluß von Kristallsymmetrie und Umgebung auf Lage, Gestalt und Abstand der  $MnO_4^-$ -Banden untersucht werden.

Im Vergleich zu den zahlreichen schwachen Linien der seltenen Erden und der Chromsalze liegen die Verhältnisse hier insofern einfacher, als beim Molekülion  $MnO_4^-$  nur sehr wenige Elektronenübergänge möglich sind; die Zuordnung der Linien ist also von vornherein viel leichter. Außerdem haben die in Frage kommenden Salze meist ziemlich einfache und bereits röntgenographisch untersuchte Kristallstrukturen. Nach diesen und anderen Erfahrungen ist die Tetraederstruktur des  $MnO_4^-$ -Ions ebenso wie bei  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  usw. als gesichert anzunehmen.

Als Untersuchungsmaterial kamen neben den reinen Permanganaten, von denen einige der chemisch beständigeren herangezogen wurden, vor allem die Mischkristalle mit den Perchloraten in Betracht. Ihre schon von MITSCHERLICH entdeckte Isomorphie mit den Permanganaten geht so weit, daß fast ausnahmslos echte Mischkristallbildung eintritt, vielfach sogar ohne Mischungslücke<sup>1)</sup>. Gleichfalls isomorph sind die Borfluoride (Anion  $BF_4^-$ )<sup>2)</sup>, der Einbau von Permanganat ist aber hier wegen des kleinen Radius des  $BF_4^-$ -Ions schwieriger. Weiter sind einige Fälle bekannt, bei denen sich  $KMnO_4$ , meist in geringer Menge, in mehr oder weniger andersartige Gitter einlagert, so daß die Art der Mischkristallbildung zunächst zweifelhaft ist; hier sind zu nennen:  $KJO_4$ <sup>3)</sup>,  $KHSO_4$ <sup>3)</sup>,  $KClO_3$ <sup>4)</sup>,  $BaSO_4$ <sup>5)</sup>. Auch diese Fälle wurden untersucht, da sich hier die Möglichkeit bot, auf optischem Wege eine Entscheidung über die Art des Einbaues herbeizuführen.

## II. Experimenteller Teil.

### 1. Die untersuchten Salze.

#### a) Übersicht.

In Tabelle 1 sind die untersuchten reinen Permanganate und die farblosen Komponenten der Mischkristalle zusammengestellt. Sie enthält die Kristallklasse (Symbole nach SCHÖNFLIES), den Strukturtyp und die Symmetrie des Radikals  $MnO_4^-$  im Gitter bzw. des Radikals ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  usw.), das es bei echter Mischkristallbildung ersetzt<sup>6)</sup>. Es bedeutet also:

- $T_d$  reguläres Tetraeder,
- $V_d$  tetragonales Bisphenoid,
- $C_{3v}$  trigonale Pyramide,

<sup>1)</sup> J. W. RETGERS, Z. physik. Chem. 8 (1891) 6.    <sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ, Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 197.    F. ZAMBONINI, Chem. Zbl. (III) 1923, 1208.    <sup>3)</sup> H. STAUFFER, Diss. Würzburg 1928.    <sup>4)</sup> H. SEIFERT, Z. Kristallogr. 96 (1937) 113; 99 (1938) 16.    H. E. BUCKLEY, Z. Kristallogr. 97 (1937) 380.    <sup>5)</sup> H. G. GRIMM und G. WAGNER, Z. physik. Chem. (A) 132 (1928) 131.    <sup>6)</sup> Wegen genauerer Daten und Literaturangaben vgl. die Strukturberichte der Z. Kristallogr. und GROTH, Chemische Kristallographie, Bd. II.

$C_{2v}$  verzerrtes Tetraeder mit 2-zähliger Achse und zwei Symmetrieebenen,

$C_2$  verzerrtes Tetraeder mit einer Symmetrieebene.

Wichtig ist das Achsenverhältnis angegeben, auf das sich die Kristallorientierung bezieht.

### b) Zur Herstellung der Salze.

Als Ausgangsmaterial dienten fast ausschließlich analysenreine Produkte der Firmen Merck und Schering-Kahlbaum.

Die reinen Permanganate (außer umkristallisiertem  $KMnO_4$  p. a. von Schering-Kahlbaum) wurden aus  $Ba(MnO_4)_2$  dargestellt, das durch Reinigung von techn.

Tabelle 1. Die untersuchten Salze.

Stoff	Kristall- klasse	Struktur- typ	Radikal- symmetrie	Achsenverhältnis $a:b:c$ bzw. $c/a$
$MnO_4$ . . . . .	$V_h$	Baryt	$C_s$	0'797:1:1'298
$MnO_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'831:1:1'33
$MnO_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'868:1:1'37
$MnO_4$ . . . . .	$C_{2h}$			0'678:1:0'869; $\beta = 92^\circ 29\frac{1}{2}'$
$(CH_3)_4MnO_4$ . . .	$D_{4h}$		$V_d$	1'008
$(MnO_4)_2$ . . . . .				
$ClO_4$ . . . . .	$V_h$	Baryt	$C_s$	0'782:1:1'278
$ClO_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'797:1:1'288
$ClO_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'818:1:1'298
$H_3ClO_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'793:1:1'281
$CaClO_4$ . . . . .	$V_h$	Anhydrit	$C_{2v}$	(0'918:1:1'003) <sup>2)</sup>
$(CH_3)_4ClO_4$ . . . .	$D_{4h}$		$V_d$	1'0125
$CaClO_4 \cdot 3H_2O$ . . .	$C_{6v}$		$C_{3v}$	0'704
$CaClO_4 \cdot H_2O$ . . . .	$(C_{2h})^1)$			
$AgClO_4 \cdot H_2O$ . . . .	$(V_h)^1)$			
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . .	$C_{6h}$		$C_{3v}$	1'32
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . .	$C_{2v}$		$C_s$	0'335
$d(NH_3)_6](ClO_4)_2$ .	$T_d$	Fluorit	$T_d$	
$BF_4$ . . . . .	$V_h$	Baryt	$C_s$	0'788:1:1'283
$H_4BF_4$ . . . . .	$V_h$	"	$C_s$	0'803:1:1'281
$JO_4$ . . . . .	$C_{4h}$	Scheelit	$V_d$	1'333
$AsO_4$ . . . . .	$V_h$	Baryt	$C_s$	0'815:1:1'314
$HSeO_4$ . . . . .	$V_h$			0'861:1:1'334
$ClO_3$ . . . . .	$C_{2h}$		$C_s$	0'833:1:1'267; $\beta = 109^\circ 42'$

<sup>1)</sup> Kristallklasse bisher nicht bestimmt. Form (rhombusförmige Tafeln) und optische Eigenschaften wiesen auf die eingeklammerte Klasse hin. Bei den Orientierungsangaben (S. 413) bedeutet  $a$  die lange Diagonale der Rhombusfläche, durch das Licht senkrecht einfiel. <sup>2)</sup> Zuordnung zu diesem Achsenverhältnis nicht sicher. Es seien daher die optischen Daten der gewählten kristallographischen Achsen angegeben:  $a$  stumpfe,  $b$  spitze Bisektrix,  $c$  optische Normale.

schem Bariumpermanganat nach der Methode von MUTHMANN<sup>1)</sup> auf dem Weg über das Manganat ( $BaMnO_4$ ) gewonnen wurde. Die filtrierte Lösung des  $Ba(MnO_4)_2$  wurde titriert und mit einer Lösung der berechneten Menge des entsprechenden Sulfats umgesetzt; nach dem Abfiltrieren des  $BaSO_4$  wurde die Lösung des Permanganats im Vakuum zur Kristallisation gebracht. Nur das schwerlösliche  $AgMnO_4$  wurde durch doppelte Umsetzung von  $KMnO_4$  mit  $AgNO_3$  hergestellt und mehrfach umkristallisiert.

Von den Perchloraten gelangten  $KClO_4$  und  $NH_4ClO_4$  p. a. von Schering-Kahlbaum direkt zur Verwendung.  $RbClO_4$  wurde aus einer Lösung von  $Rb_2SO_4$ <sup>2)</sup> mit  $HClO_4$  p. a. von Merck ausgefällt,  $CsClO_4$  durch Abrauchen von  $CsCl$  von Merck (Reinheit nach Angabe der Firma 99·5%) mit  $HClO_4$  hergestellt. Beide Perchlorate wurden umkristallisiert. Die Perchlorate von  $Na$ ,  $Li$ ,  $Ba$  und  $Zn$  wurden durch Auflösen der reinen Carbonate in  $HClO_4$  hergestellt, die von  $Cd$ ,  $Ag$  und  $N(CH_3)_4$  ebenso aus den Hydroxyden.  $N(CH_3)_4OH$  wurde aus dem Jodid von Merck durch Umsetzung mit  $Ag_2O$  gewonnen.

$KBF_4$  von Riedel-de Haën, sowie  $NH_4BF_4$  und  $KJO_4$  von Schering-Kahlbaum wurden vor der Verwendung mehrfach umkristallisiert.

### c) Herstellung der Mischkristalle.

In den meisten Fällen wurde eine gesättigte Lösung der farblosen Komponente mit der geeigneten Menge des Permanganats mit gleichem Kation gefärbt und bei 15° bis 25° C unter Staub- und Lichtschutz in einem Thermostaten (bei leichtlöslichen, hygroskopischen Salzen über  $CaCl_2$ ) der Verdunstung überlassen. Durch Änderung der  $MnO_4^-$ -Konzentration der Lösung ließ sich der Gehalt der Kristalle leicht in weiten Grenzen variieren.

Wasserfreie Mischkristalle  $Na(Cl, Mn)O_4$  entstanden durch Verdunsten der Lösung bei 60° C in Form sehr gut spaltbarer, äußerst dichroitischer rhombischer Prismen.

Da sich Permanganat in ammoniakalischer Lösung rasch zersetzt, wurden kubische Mischkristalle mit  $[Cd(NH_3)_6](ClO_4)_2$  folgendermaßen hergestellt: Eine heiße Lösung von Cadmiumperchlorat in verdünntem Ammoniak wurde unter Rühren in eisgekühlte konzentrierte Ammoniaklösung, die kurz vorher mit etwas  $NH_4MnO_4$ -Lösung versetzt worden war, gegossen. Der rotgefärbte Niederschlag wurde rasch abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. In einer  $NH_3$ -Atmosphäre aufbewahrt, blieb das Pulver, das aus mikroskopischen Oktaedern bestand, auch nach Monaten unzersetzt.

Die GRIMMSchen Mischkristalle ( $BaSO_4, KMnO_4$ ) wurden in Pulverform nach der von GRIMM (loc. cit.) beschriebenen Methode hergestellt, außerdem in Form größerer, homogen gefärbter Kristallskelette durch gleichzeitige langsame Diffusion von  $BaCl_2$ -Lösung und  $K_2SO_4$ -Lösung in verdünnte  $KMnO_4$ -Lösung<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> M. ROSENBLATT, Diss. Würzburg 1928.    <sup>2)</sup> Herrn Prof. v. WARTENBERG bin ich für die Überlassung von gereinigtem Rubidiumsulfat zu Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927) 271.

Permanganathaltiges Kristallpulver von  $KJO_4$  wurde durch Abkühlen einerßen gesättigten Lösung, die etwas Kaliumpermanganat enthielt, gewonnen. Im Abkühlen einer wässrigen Lösung von  $K_2SO_4 + 3 H_2SO_4$  mit wenig  $KMnO_4$  nieden sich 1 cm große, rosa bis violett gefärbte Tafeln von  $KHSO_4$  ab; bei langer Verdunstung lagern sich dagegen auch Reduktionsprodukte des Permanganats ein, die in der Lösung entstehen und die Kristalle gelbbraun färben. Bei geringerem Säuregehalt der Lösung scheiden sich andere saure K-Sulfate ab, die sichfalls Permanganat einlagern.

In jedem Fall wurden Mischkristalle verschiedener  $MnO_4$ -Konzentration hergestellt; sie bewegte sich etwa zwischen 0.01 und 1 Mol-% (1 mm Schichtdicke blaßrosa bis tiefviolett). Der Einfachheit halber werden diese „verdünnten“ Mischkristalle im folgenden durch die chemische Formel der farblosen Komponente bezeichnet; es steht so z. B.  $NaClO_4$  als Abkürzung für  $Na(Cl, Mn)O_4$  mit 0.01 bis 1 Mol-%  $NaMnO_4$ .

Nur bei den Mischkristallen  $K(Cl, Mn)O_4$  wurden noch höhere Konzentrationen (bis 60 Mol-%) hergestellt, durch Titration mit Oxalat analysiert und untersucht.

## 2. Versuchsanordnung.

### a) Vorbereitung der Kristalle zur Aufnahme.

Von den reinen Permanganaten und den Mischkristallen mit ohem  $MnO_4$ -Gehalt wurden jeweils einige Kriställchen zwischen zwei einmattierten Glasplatten zerdrückt; durch Reiben der Platten gegeneinander unter mäßigem Druck wurden ihre matten Oberflächen mit dem entstehenden Pulver eingefärbt. Die so erzeugten dünnen Schichten haben zwar keine definierte Dicke und sind nicht frei von Löchern, gestatten aber, die ungefähre Lage der Banden zu bestimmen. Zur Aufnahme wurden die Plättchen stets beiderseits mattiert und eingefärbt. Zur Untersuchung gelangten von  $KMnO_4$  außerdem mikroskopische, durchsichtige Kristallnadeln, die sich bei raschem Verdampfen eines Tropfens der Lösung auf einem Deckgläschen in der Wärme abscheiden. Ein kleiner Bereich, innerhalb dessen die Nadeln leidlich parallel orientiert waren, wurde ausgeblendet und diente zur Ermittlung der Richtungsabhängigkeit des Spektrums.

Von den verdünnten Mischkristallen wurden die kubischen Hexamminsalze, sowie  $KJO_4$  und  $(BaSO_4, KMnO_4)$  in Pulverform zwischen zwei Glasplättchen gepreßt; von den übrigen wurden die zu den einzelnen Polarisationsrichtungen gehörigen Spektren aufgenommen. Die einwandfreie Orientierung der oft nur 1 mm großen

Kristalle in dem flüssigen Wasserstoff gelang folgendermaßen (Fig. 1): Der Kristall  $K$  wurde mit seiner großen — falls nötig, angeschliffenen — Fläche  $F$  gegen ein Deckgläschen  $D$  gedrückt und in dieser Lage durch aufgeklebtes gummiertes schwarzes Papier  $P$  federnd

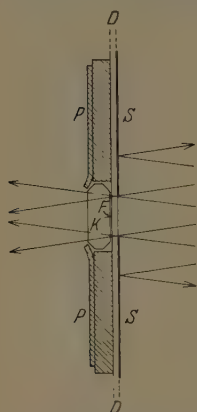


Fig. 1. Halterung des Kristalls.

gehalten. Dann wurde die auf der anderen Seite von  $D$  angebrachte, fast undurchlässige Silberschicht  $S$  unter dem Mikroskop soweit abgraviert, daß das Licht nur durch  $F$  in den Kristall eintreten konnte; gleichzeitig konnten so Inhomogenitäten ausgeblendet werden. Nach Kontrolle der Orientierung unter dem Polarisationsmikroskop wurden die fertigen Präparate in einen Halter aus dünnem Nickelblech geklemmt und so in das durchsichtige DEWAR-Gefäß eingebracht. Das übrige von  $S$  reflektierte Licht diente zur Justierung des Deckgläschens senkrecht zum Hauptstrahl des einfallenden Bündels durch Drehen des ganzen DEWAR-Gefäßes. Daß das durch einen Nicol polarisierte Licht parallel zu einer Hauptschwingungsrichtung des Kristalls schwang, wurde durch einen hinter den Kristall eingeschalteten Analysator kontrolliert. Der Öffnungswinkel des den Kristall durchsetzenden Bündels betrug  $4^{\circ}8'$ .

Von jedem verdünnten Mischkristall gelangten mindestens vier Einzelkristalle mit verschiedenen  $MnO_4$ -Konzentrationen zur Untersuchung. Auf diese Weise wurden auch die schwächsten Nebenbanden erfaßt, obgleich die Schichtdicke nur 0,1 bis 2 mm betrug.

#### b) Spektralapparat und Aufnahmetechnik.

Die Aufnahmen lieferte ein kleiner lichtstarker Prismenspektrograph von Zeiß mit einer Dispersion von  $150 \text{ \AA/mm}$  bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  ( $330 \text{ \AA/mm}$  bei  $7000 \text{ \AA}$ ,  $50$  bei  $4300$ ). Die Spaltbreite betrug  $\frac{1}{100} \text{ mm}$ . Als Lichtquelle diente der Kohlebogen, der nach Filterung durch 3 cm Wasser und Lichtschwächung durch Mattscheibe und Grauglas auf den Kristall abgebildet wurde. Eine Kontrolle mit einem Thermoelement ergab, daß sich die völlig in den flüssigen Wasserstoff eintauchenden Präparate bei der Bestrahlung nicht meßbar über die Wasserstofftemperatur erwärmten. Das DEWAR-Gefäß war von einem zweiten durchsichtigen DEWAR-Gefäß umgeben, das nur bis fast zur



he des Kristalls mit flüssiger Luft gefüllt wurde, so daß die sonst vorkommenden Banden der flüssigen Luft auf den Aufnahmen fehlten. Der Kristall wurde seinerseits etwas verkleinert auf den Spalt abgebildet. Eine eingeschaltete langbrennweitige Zylinderlinse zog das Kristallbild zu einem vertikalen Strich auseinander, so daß ein Spektrum von genügender Höhe entstand. Als Wellenlängenmarken dienten die  $Cu$ -,  $Zn$ - und  $He$ -Linien. Die Belichtungszeit betrug 1 Sekunde bis zu wenigen Minuten.

Die verwendeten Agfa-Isopanplatten (außerdem im roten Spektralgebiet Spektral-Total-Hart) wurden mit Agfa-Final-Feinkorn-Entwickler entwickelt. Intensitätsmarken lieferte die HANSENSche Aufenblende mit einer Glühlampe als Lichtquelle und einigen Farbfiltern.

#### c) Auswertung der Aufnahmen.

Soweit die Absorptionsbanden leidlich schmal waren, wurden die Wellenlängen der Maxima zunächst mit einem Meßmikroskop direkt gemessen. Außerdem wurde bei sämtlichen Salzen ein Teil der Aufnahmen mit dem Zeißschen Registrierphotometer des Instituts bei zehnfacher Vergrößerung photometriert; die Maxima der Photometerkurven wurden mit einem Kreuzschlittenkomparator von Zeiß gemessen. Für das Endergebnis wurde zwischen direkter Messung und Photometrierung gemittelt. Die Genauigkeit der Ausmessung beträgt für die schärfsten Banden im grünen Spektralgebiet  $\pm 1/200$  mm, d. h.  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , für die diffusen Banden und im roten Spektralgebiet entsprechend weniger. Nach Möglichkeit wurden auch schlecht gemessene, unter Umständen nur durch Wendepunkte in den Photometerkurven angedeutete Maxima gemessen.

Als Maß der Intensität dienten die relativen Werte der Absorptionskoeffizienten in den Maxima. Hierbei wurde der von der Konzentration abhängige Faktor so normiert, daß das intensivste (meist) Hauptmaximum den Wert 100 erhielt. Bandenüberlappung und eventuelle überlagerte kontinuierliche Absorption sind dabei nicht berücksichtigt.

#### d) Prüfung auf Lichtempfindlichkeit.

Zur Klärung der wichtigen Frage, ob die altbekannte Lichtempfindlichkeit für  $KMnO_4$ -Lösung<sup>1)</sup> auch dem  $MnO_4^-$ -Ion im festen Zustand zukommt, wurde

<sup>1)</sup> E. K. RIDEAL und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London (A) **103** (1923)

<sup>2)</sup> A. L. SUNDAR RAO, Proc. Ind. Acad. (A) **7** (1937) 293.

das durch Kupfersulfatlösung filtrierte Sonnenlicht mittels Heliostat und Sammellinse (Öffnung 1 : 2) einige Stunden auf die Kristalle konzentriert, die sich in einer indifferenten Kühlflüssigkeit von Zimmertemperatur befanden. Die in einigen Fällen eintretende Braunfärbung wurde mit dem Mikroskop beobachtet.

### e) Temperaturabhängigkeit der Bandenbreite.

Um an einem Beispiel die Zunahme der Linienbreite mit der Temperatur zu verfolgen, wurde ein schwachgefärbter Mischkristall  $KClO_4$  mit Woodscher Legierung in der Durchbohrung eines 1 mm dicken Kupferblechplättchens befestigt, an das ein Thermoelement Kupfer—Konstantan angelötet war. Nach dem Austauschen des Präparates aus dem allmählich verdampfenden Wasserstoff stieg mit sinkendem Meniscus die Temperatur langsam an, und es wurde eine Reihe von Aufnahmen gemacht. Bei der geringen Absorption und der guten Wärmeableitung war eine Erwärmung des Kristalls durch die kurzen (3 Sekunden) Belichtungen mit geringer Intensität nicht zu befürchten. Das Thermoelement wurde mit flüssigem Wasserstoff, flüssiger Luft und Eis geeicht; die Zwischenwerte wurden aus Interpolationsformeln<sup>1)</sup> entnommen.

## III. Ergebnisse und vorläufige Deutung.

Da alle Gesetzmäßigkeiten an den Spektren der verdünnten Mischkristalle am saubersten hervortreten, sei mit einem typischen Vertreter von ihnen begonnen.

### 1. $KClO_4$ <sup>2)</sup>.

Entsprechend der rhombischen Symmetrie des Kristalls gibt es hier drei Hauptspektren, in denen das Licht parallel zur kristallographischen *a*-, *b*- bzw. *c*-Achse schwingt. Die Spektren sind in Fig. 2 wiedergegeben; Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse. Fig. 3 gibt eine Darstellung der gemessenen Maxima in der Wellenzahlskala; die Länge der Striche ist proportional zur Intensität.

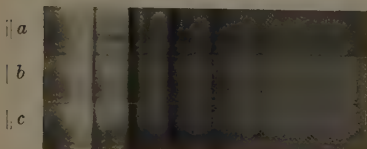


Fig. 2.  $KClO_4$ .

Das Spektrum besteht aus 7 bis 8 Absorptionsbanden, die sich von  $\nu = 18050 \text{ cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellen zu erstrecken. Der innerhalb der Meßgenauigkeit konstante Bandenabstand beträgt im Mittel  $766 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitäten ändern sich gesetzmäßig mit der Nummer

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, Handb. d. Exp.-Phys. Bd. VIII, 1. S. 71. <sup>2)</sup> Es sei nochmals darauf hingewiesen (vgl. S. 401), daß die verdünnten Mischkristalle mit einheitlichem Kation kurz durch die chemische Formel der farblosen Komponente bezeichnet werden.

Bande; ihre Werte sind etwa 65, 100, 80, 45, 20, 8, 3, 1. Eine merkliche Temperaturverschiebung gegenüber SCHNETZLERS (loc. cit.) Messungen bei 83° K ist nicht erkennbar.

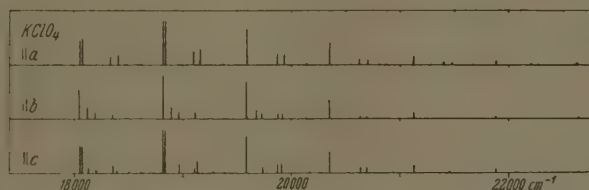


Fig. 3. Ausgemessene Lage und Intensität der  $MnO_4^-$ -Banden in  $KClO_4$ .

Innerhalb jeder Bande hat das Hauptmaximum auf der kurzwelligen Seite zunächst schwächere Trabanten ( $a$  sind die Hauptmaxima nur abgeschattigt, hier sind die Trabanten offenbar nicht aufgelöst). Dann folgt in  $280\text{ cm}^{-1}$  Abstand ein Nebenmaximum, das

Tabelle 2.  $KClO_4$ .

Nr.	$a$ Int.	$\nu$	$\Delta\nu$	Nr.	$b$ Int.	$\nu$	$\Delta\nu$
1	55	18051	25 268	1	65	18043	78 73 307
	60	18076			24	18121	
	11	18332			14	18194	
	22	18400			8	18350	
	1	18613			0.5	18602	
2	100	18821	17 271	2	100	18813	80 68 302
	100	18838			47	18893	
	30	19101			28	18961	
	35	19163			14	19115	
	2	19374			1	19368	
3	80	19592	73 273	3	85	19579	96 48 315
	24	19865			36	19675	
	22	19938			24	19723	
	2	20141			12	19871	
	50	20352			11	19916	
4	13	20625	78 273	4	0.5	20132	45 317 776
	12	20703			32	20348	
	19	21125			6	20637	
	6	21403			5	20693	
	5	21476			14	21124	
6	7	21881	73 278	5	6	21880	56 756 765 (768)
	2	22213			6	21880	
	3	22632			3	22045	
	1	23364			1	23413	
	1	23364			1	23413	

$$\Delta\nu = 763$$

$$\Delta\nu = 768$$

$$H = 35\text{ cm}^{-1}.$$

Tabelle 2.  $KClO_4$  (Fortsetzung).

Nr.	$\parallel^c$ Int.	$\nu$	$\Delta\nu$		
1	60	18049	30	765	
	60	18079			
	13	18128			
	9	18193			
	17	18353	49	289	
	9	18391			
	2	18500			
2	18620	65			
2	100	18817	38		
	100	18840			
	22	18964	23	761	
	14	19112			
	28	19139	27	283	
	2	19280			
	2	19383			
3	85	19590	277	760	
	18	19735			
	20	19867	45		
	22	19912			
	1	20165			
	4	50	20350	285	781
		12	20635		
12		20692	57		
0.5		20932			
19		21131	317	754	
4		21448			
5		21885		765	
6	22650				
7	3				
$\overline{\Delta\nu} = 767$					

## Erläuterungen zu Tabelle 2.

Die erste Spalte enthält die laufende Nummer der Bande (1, 2 usw.). In den weiteren Spalten folgen die Intensitäten (Int.) und die Wellenzahlen ( $\nu$ ). Unter „ $\Delta\nu$ “ sind die Wellenzahldifferenzen angegeben, und zwar zunächst die zwischen benachbarten Aufspaltungskomponenten, dann die Differenzen zwischen Haupt- und Nebenmaxima, schließlich die Abstände der Hauptmaxima. Diese Abstände sind als „ $\overline{\Delta\nu}$ “ gemittelt. Wo zur Differenzbildung der Mittelwert benachbarter Aufspaltungskomponenten genommen wurde, ist dies durch „ $\}$ “ angedeutet.  $H$  ist die Halbwertsbreite des ersten Hauptmaximums.

nur etwa  $\frac{1}{5}$  der Intensität des Hauptmaximums besitzt. Dieser Abstand ist in jedem einzelnen Spektrum konstant. SCHNETZLERS Angabe, daß er nach kürzeren Wellen zu abnehme, dürfte wohl auf starker Überlappung der bei  $83^\circ K$  schlecht getrennten Banden beruhen. Der Abstand hängt dagegen deutlich von der Schwingungsrichtung ab, ebenso die relativen Intensitäten der Nebenmaxima. — Schließlich folgt noch eine ganz schwache Linie im Abstand  $560\text{ cm}^{-1}$  vom Hauptmaximum.

Die bei SCHNETZLER nur angedeutete Feinstruktur, d. h. die Aufspaltung der Haupt- und Nebenmaxima, ist hier bei  $20^\circ K$  viel deutlicher. Sie wiederholt sich periodisch von Bande zu Bande, geht jedoch allmählich nach kürzeren Wellen zu verloren, da die Banden dort immer diffuser werden. Sie hängt, entsprechend der Anisotropie des Kristalls, stark von der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors ab; hier sind die Hauptlinien  $\parallel a$  und  $\parallel c$  in Dublette aufgespalten, während sie  $\parallel b$  einfach bleiben. Ähnliche Unterschiede bestehen für die Nebenmaxima und die schwachen Trabanten.

Dieser experimentelle Befund legt die folgende Deutung nahe: Das Auftreten äquidistanter Banden beruht auf Schwingungen

angeregten  $MnO_4$ -Ions mit der Frequenz  $766\text{ cm}^{-1}$ , die mit der Elektronensprung angeregt werden und sich ihm überlagern. (Im Grundzustand sind wegen der tiefen Temperatur keine Schwingungen angeregt.) Die sich periodisch wiederholenden Nebenmaxima sowie die Feinstruktur gehören zur Starkeffekt-Aufspaltung der Energieniveaus im Kristallfeld, da die entsprechenden Frequenzabstände sich in den Oberbanden<sup>1)</sup> unverändert bleiben.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren zeigen sich allerdings geringe Abweichungen von der geforderten strengperiodischen Wiederholung der Feinstruktur. So spaltet z. B. (Fig. 3) die  $b$  das Nebenmaximum erst von der 3. Bande ab zunehmend auf;  $c$  ändert sich das Intensitätsverhältnis und der Abstand der Komponenten der Nebenbanden. Diese „Aperiodizitäten“ können als Beeinflussung der Aufspaltung durch die stärkeren Felder verstanden werden, in die das  $MnO_4$ -Radikal infolge zunehmender Schwingungsamplituden eintritt. Auf dieselbe Ursache ist auch die zunehmende Verwaschenheit der Oberbanden zurückzuführen.

Gemäß dieser vorläufigen Deutung werden im folgenden die Spektren der anderen Salze beschrieben. Da sie in allen Fällen im wesentlichen aus äquidistanten Banden mit den angegebenen Intensitäten und sich wiederholender, in den Oberbanden allmählich vergehender Feinstruktur bestehen, wird nur die Struktur der ersten Bande und der Bandenabstand (Schwingungsfrequenz) angegeben. Auf grobe Aperiodizitäten wird stets besonders hingewiesen.

Als Maß für die Linienschärfe, die für den Vergleich der Spektren der einzelnen Salze besonders wichtig ist, eignet sich offenbar die Halbwertsbreite  $H$  der ersten Hauptlinie. Da diese meist nach Violett etwas weniger steil abfällt als nach Rot — wohl infolge nicht aufgelöster kurzwelliger Trabanten —, so wurde auf den Photometerkurven stets  $H/2$  als Abstand zwischen dem Maximum der ersten Hauptlinie und ihrem langwelligen Halbwert gemessen.  $H$  beträgt bei  $20^\circ\text{ K}$   $35\text{ cm}^{-1}$  (bei  $83^\circ\text{ K}$  nach SCHNETZLER  $70\text{ cm}^{-1}$ ).

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des  $b$ -Spektrums ist in Fig. 4 wiedergegeben.  $H$  strebt mit abnehmenden Temperaturen nicht gegen Null, sondern gegen einen endlichen Grenzwert, der etwa bei  $30\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die bei  $20^\circ\text{ K}$  immer noch vorhandene

<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber werden im folgenden die 2., 3., 4. usw. Bande kurz als „Oberbanden“ bezeichnet, obgleich dieser Ausdruck bisher nur in der Ultrarot- und RAMAN-Spektroskopie, also bei fehlender Elektronenanregung, üblich war.

Unschärfe der  $MnO_4^-$ -Linien, die erheblich viel größer ist als bei den Chromisalzen oder gar den Salzen der seltenen Erden, beruht also nur zum geringen Teil auf der Temperatur.

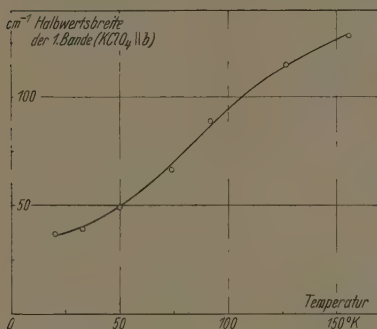


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite.

Lichtempfindlichkeit war an diesen verdünnten Mischkristallen nicht festzustellen; das  $MnO_4^-$ -Ion ist also durch den Einbau in das Kristallgitter weitgehend stabilisiert.

## 2. Die reinen Permanganate.

Diese Spektren sind im Vergleich zu  $KClO_4$  sämtlich diffus (siehe die  $H$ -Werte in Tabelle 3). Nebenmaxima und Feinstruktur sind nur angedeutet. Auch die orientierten Nadeln von  $KMnO_4$  haben ähnliche, diffuse Spektren mit deutlicher Richtungsabhängigkeit. Bemerkenswert ist die starke Violettverschiebung in der Reihe  $KMnO_4$ ,  $RbMnO_4$ ,  $CsMnO_4$ .

Tabelle 3. Reine Permanganate.

	1. Hauptmax.	$\Delta\nu$	$H$
$KMnO_4$	17632	774	200
$RbMnO_4$	17875	768	170
$CsMnO_4$	18125	757	160
$N(CH_3)_4MnO_4$	17622	756	110
$Ba(MnO_4)_2$	17571	772	220

Die Verwaschenheit dieser Spektren beruht offenbar auf einer Elektronentermresonanz der eng benachbarten  $MnO_4^-$ -Radikale. Diese kann in den verdünnten Mischkristallen nicht eintreten, denn in diesen sind die  $MnO_4^-$  durch mehrere nichtabsorbierende  $ClO_4^-$  getrennt. Ein ähnlicher Resonanzeffekt wurde von JOOS und SCHNETZLER<sup>1)</sup> für das Chromoxyd  $Cr_2O_3$  angenommen, das gleichfalls gegenüber seiner verdünnten Lösung in  $Al_2O_3$ , dem Rubin, viel diffuser absorbiert.

<sup>1)</sup> G. Joos und K. Schnetzler, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 389.



In engstem Zusammenhang hiermit steht die starke Lichtempfindlichkeit der reinen Permanganate. Die dünnen Schichten bleichen sich im konzentrierten Sonnenlicht in wenigen Minuten braun. Auch im unkonzentrierten, nur wärmegefilterten Sonnenlicht zerzerten sie sich in entsprechend längerer Zeit völlig, es liegt also eher kein bloßer Wärmeeffekt vor.

Das Silberpermanganat  $AgMnO_4$  ist in der Tabelle nicht aufgeführt, da es aus der Reihe der Permanganate völlig herausfällt: In der grünlichgrau gefärbten Zerreibung war überhaupt keine diskrete Absorption festzustellen.

### 3. Mischkristalle $K(Mn, Cl)O_4$ hoher $MnO_4^-$ -Konzentration.

Nach 1 und 2 ist das Spektrum von  $KClO_4$  gegenüber dem des reinen  $KMnO_4$  um  $430\text{ cm}^{-1}$  nach Violett verschoben. Läßt man nun, von reinem  $KMnO_4$  ausgehend, die  $MnO_4^-$ -Konzentration lang-

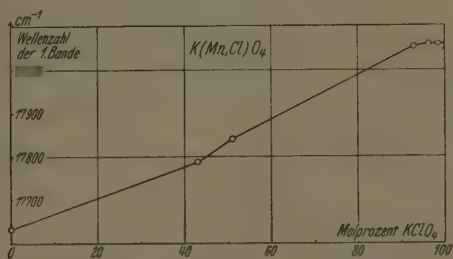


Fig. 5. Verschiebung des  $MnO_4^-$ -Spektrums mit steigender Konzentration von  $KClO_4$ .

um abnehmen, so rücken die Banden allmählich nach Violett (Fig. 5); die Halbwertsbreite  $H$  nimmt erst etwas zu (von 220 auf  $290\text{ cm}^{-1}$ ), um dann auf den Wert des  $KClO_4$ -Pulvers abzusinken. Die Verdünnung des eingebauten Permanganats läßt sich so auch optisch verfolgen.

Daß die Spektren der 50%igen Mischkristalle gegenüber dem von reinem  $KMnO_4$  noch mehr verbreitert sind, beruht offenbar auf zusätzlichen Störungen infolge der statistischen Verteilung der  $MnO_4^-$  und  $ClO_4^-$  in der Umgebung eines absorbierenden  $MnO_4^-$ -Ions. Diese Umgebung ist also von Fall zu Fall verschieden, dementsprechend entsteht das beobachtete diffuse Gesamtspektrum aus zahlreichen verschiedenen Einzelspektren. Von etwa 3%  $KMnO_4$  ab ändert sich das Spektrum nicht mehr wesentlich, da hier jedes  $MnO_4^-$  außer von

den Kationen praktisch nur noch von  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen umgeben ist. Hier fällt also auch die Resonanz fort.

Dies Beispiel zeigt, daß der erstmalig von HILSCH und POHL<sup>1)</sup> beschrittene Weg, die Spektren stark absorbierender Ionen an verdünnten festen Lösungen in durchlässigen Salzen zu studieren, nicht bloß den Vorteil handlicher definierter Schichtdicken hat. Vielmehr fehlt bei molekulardispersen Einbau der absorbierenden Ionen auch die linienverbreiternde Resonanzwechselwirkung.

Aus diesem Grunde beschränkt sich die weitere Untersuchung des  $\text{MnO}_4^-$ -Spektrums auf verdünnte Mischkristalle mit farblosen Salzen des gleichen Kations. Störende Einflüsse können dann im wesentlichen nur noch von den Kationen selbst herrühren.

#### 4. Die Alkaliperchlorate $\text{RbClO}_4$ , $\text{CsClO}_4$ , $\text{NaClO}_4$ .

Gegenüber  $\text{KClO}_4$  fällt an den Spektren von  $\text{RbClO}_4$  und  $\text{CsClO}_4$  (Fig. 6) die stärkere Richtungsabhängigkeit auf; die Halbwertsbreite ist etwas größer (45 bzw. 60  $\text{cm}^{-1}$ ). Auch hier ist eine Violettver-

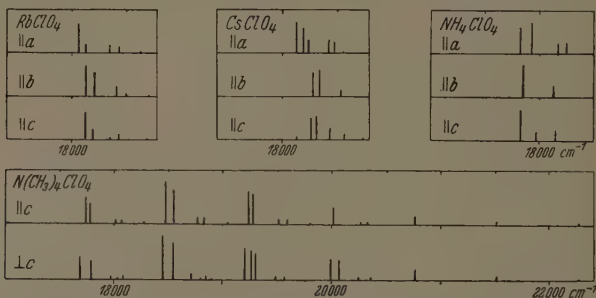


Fig. 6. Lage der Banden in den Mischkristallen mit  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ .

schiebung in der Reihenfolge  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  zu erkennen; ihr Betrag ist allerdings kleiner (175  $\text{cm}^{-1}$  bei Mittelung über  $a$ ,  $b$  und  $c$ ) als bei den reinen Permanganaten (493  $\text{cm}^{-1}$ ). Zugleich nimmt der Bandenabstand etwas ab:  $\text{K}$  766,  $\text{Rb}$  762,  $\text{Cs}$  753  $\text{cm}^{-1}$ . Obgleich  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$  und  $\text{CsClO}_4$  gleichen Kristallbau haben (Tabelle 1), ist die Feinstruktur der Spektren merklich verschieden.

1) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48 (1928) 384.

Wie empfindlich die Halbwertsbreite der 1. Bande gegen statistischen Wechsel der Umgebung, insbesondere des Kations, ist, zeigte sich deutlich ein Mischkristall  $(K, Rb)ClO_4$ , erhalten durch Verdunstung einer schwach permanganathaltigen Lösung von  $KClO_4$  und  $RbClO_4$ . Obgleich sich  $K$  und  $Rb$  chemisch sehr ähneln, sind die Banden des eingebauten  $MnO_4^-$  auch bei  $20^\circ K$  sehr diffus ( $H=210\text{ cm}^{-1}$ ); die markante Feinstruktur der Mischkristalle  $KClO_4$  und  $RbClO_4$  mit einheitlichem Kation geht völlig verloren.

Natriumperchlorat hat gegenüber den Perchloraten von  $K$ ,  $Rb$  und  $Cs$  eine andere Kristallstruktur (Tabelle 1). Dies kommt sehr deutlich im Spektrum des eingebauten  $MnO_4^-$  zum Ausdruck (Fig. 7).

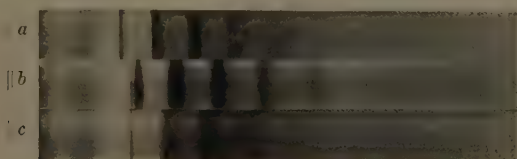


Fig. 7. Richtungsabhängigkeit des Spektrums bei  $NaClO_4$ .

Besonders fällt hier auf die starke Richtungsabhängigkeit der Bandenlage, die ausgeprägte Verschiedenheit des Bandenabstandes  $a$ :  $718\text{ cm}^{-1}$ ,  $b$ :  $796\text{ cm}^{-1}$ ,  $c$  ergibt sich überhaupt kein einheitlicher Wert), die in den Oberbanden zunehmende Aufspaltung der Hauptmaxima  $a$  und  $c$ , sowie die viel geringere Intensität des Spektrums im Vergleich zu den beiden anderen. — Die nähere Dissoziation dieses besonders interessanten  $MnO_4^-$ -Spektrums erfolgt weiter unten (S. 421) im Zusammenhang mit den anderen Bandensystemen des  $NaClO_4$ .

##### 5. $NH_4ClO_4$ und $N(CH_3)_4ClO_4$ .

Am Spektrum des  $NH_4ClO_4$  ( $\Delta\nu=757$ ) fällt vor allem die bedeutende Unschärfe ( $H=100\text{ cm}^{-1}$ ) im Gegensatz zu den bisher besprochenen Spektren verdünnter Mischkristalle auf. Die Feinstruktur (Fig. 6) ist kaum aufgelöst.  $K$ -,  $Rb$ -,  $Cs$ - und  $NH_4ClO_4$  haben gleichen Kristallbau (Tabelle 1). Das Herausfallen des  $NH_4ClO_4$ -Spektrums kann seinen Grund nur in einer neu hinzukommenden Störung durch das Kation  $NH_4$  haben. Gegenüber den Alkaliionen mit Edelgaskonfiguration handelt es sich hier um ein komplexes Molekülkation.

Nun hat Joos<sup>1)</sup> gezeigt, daß man aus zunehmender Unschärfe der Linien von linienhaft absorbierenden Ionen, die in feste Salze eingelagert sind, auf zunehmende Überlappung der Ladungswolken von Kation und Anion schließen kann; diese geht soweit, daß die Elektronen schließlich nicht mehr dem einzelnen Ion zuzuordnen sind. Es liegt nahe, in diesem Fall eine solche Störung des  $MnO_4^-$  durch das  $NH_4^+$ -Ion anzunehmen. Eine genauere Aussage ist mittels des von FAJANS<sup>2)</sup> geprägten Begriffs der Ionendeformierbarkeit möglich, die ja ein Maß für die Abweichung der Bindung vom heteropolaren Idealfall darstellt. Nach FAJANS nimmt die deformierende Wirkung der Kationen in der Reihe  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  zu, ferner deformiert  $NH_4^+$  sehr viel stärker als  $Na^+$ . Diese Gesetzmäßigkeit kommt gut in den angegebenen Halbwertsbreiten der  $MnO_4^-$ -Banden zum Ausdruck und wird auch in den folgenden Beispielen mehrfach bestätigt.

Im Gegensatz zum  $NH_4ClO_4$  sind die beiden Spektren des tetragonalen  $N(CH_3)_4ClO_4$  wieder ziemlich scharf (Fig. 6,  $H=45\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu=755$ ).  $\perp c$  spalten die 1. und 2. Hauptmaxima besonders weit auf ( $100\text{ cm}^{-1}$ ), beim 3. kommt noch eine 3. Komponente hinzu. Bemerkenswert ist ferner, daß in beiden Spektren die Aufspaltung für Haupt- und Nebenmaxima den gleichen Betrag hat.

Die Schärfe des  $N(CH_3)_4ClO_4$ -Spektrums weist darauf hin, daß hier die Bindung Kation-Anion der idealen Ionenbindung wieder näher kommt. Eine Stütze für diese Auffassung ist die bekannte Tatsache, daß die quartäre Base  $N(CH_3)_4OH$  im Gegensatz zu  $NH_4OH$  in wässriger Lösung fast vollständig dissoziiert<sup>3)</sup>. Das Ion  $N(CH_3)_4^+$  steht also auch hinsichtlich der Basizität seines Hydroxydes den Alkaliionen viel näher als das Ammoniumion, dessen Hydroxyd nur schwach basischen Charakter besitzt.

## 6. Perchlorathydrate.

Das Spektrum des  $NaClO_4 \cdot H_2O$  (Fig. 8, Tabelle 4) weist eine größere ( $100\text{ cm}^{-1}$ ) Halbwertsbreite auf als das des wasserfreien Salzes ( $55\text{ cm}^{-1}$ ). Dies beruht darauf, daß auch das nicht rein polar gebundene Kristallwasser den Elektronenterm in ähnlicher

<sup>1)</sup> G. JOOS, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. (III.) 1937, 56. H. 18.

<sup>2)</sup> K. FAJANS, Z. Kristallogr. 66 (1928) 321.

<sup>3)</sup> G. BREDIG, Z. physik. Chem. 13 (1894) 289.

weise stört wie das  $NH_4^+$ -Ion. Dementsprechend sind auch die anderen Hydratspektren mehr oder weniger verwaschen. Relativ scharf ist das des  $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ .

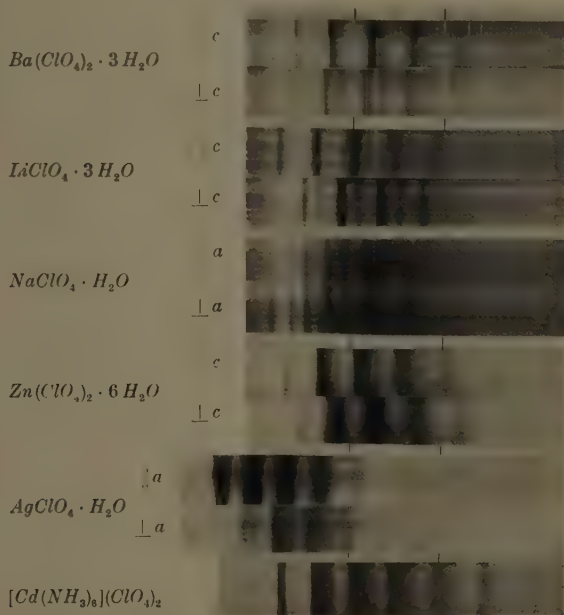


Fig. 8. Spektren weiterer Mischkristalle mit  $MnO_4$ .

Tabelle 4. Perchlorathydrate und  $[Cd(NH_3)_6](ClO_4)_2$ .

		1. Hauptmax. $\epsilon$	$\Delta\nu$	$H$
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$	$\parallel c$	17950	763	70
	$\perp c$	17805	781	60
$LiClO_4 \cdot 3 H_2O$	$\parallel c$	17601	770	120
	$\perp c$	18164	754	120
$NaClO_4 \cdot H_2O$	$\parallel a$	17442/903	770	110
	$\perp a$	17442/889	762	100
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	$\parallel c$	17819	757	200
	$\perp c$	18191	740	350
$AgClO_4 \cdot H_2O$	$\parallel a$	16355	749	350
	$\perp a$	16970	725	350
$Cd(NH_3)_6(ClO_4)_2$		17753	756	160

Besonders diffus sind die Banden im  $Zn$ - und  $Ag$ -Salz (Fig. 8), hier fehlt fast jegliche Struktur. Zu der Störung durch das Kristallwasser kommt hier der Umstand, daß die Kationen  $Zn^{2+}$  und  $Ag^+$  keine Edelgaskonfiguration besitzen. Dies bedingt nach FAJANS vergrößerte deformierende Wirkung.

Beim  $AgClO_4 \cdot H_2O$  ist der Eingriff in die Elektronenhülle des  $MnO_4$  offenbar besonders groß, wie die enorme Rotverschiebung des ganzen Bandensystems beweist. Dies steht im besten Einklang mit der besonders stark deformierenden Wirkung des Silberions, die sich z. B. in den einzigartigen Eigenschaften seiner Halogenide ausprägt. So wird auch sofort das Herausfallen des  $AgMnO_4$  aus der Reihe der Permanganate (S. 409) verständlich; hier ist der Eingriff noch stärker, da auch das „schützende“ Kristallwasser fehlt.

#### 7. $Cd(NH_3)_6(ClO_4)_2$ .

Auch dieses Salz hat ein diffuses Spektrum (Fig. 8, Tabelle 4), da das  $NH_3$  in gleicher Weise wie  $H_2O$  stört; immerhin sind die Nebenmaxima deutlich erkennbar.

#### 8. Die Borfluoride $KBF_4$ und $NH_4BF_4$ .

Das Spektrum des  $KBF_4$  (Fig. 9) ist gegenüber dem des  $KClO_4$  (Fig. 3) um  $250\text{ cm}^{-1}$  nach Violett verschoben; beide Spektren haben gleiche Halbwertsbreite. Die Feinstrukturen in den drei Schwingungsrichtungen sind, von kleinen Einzelheiten abgesehen, für beide

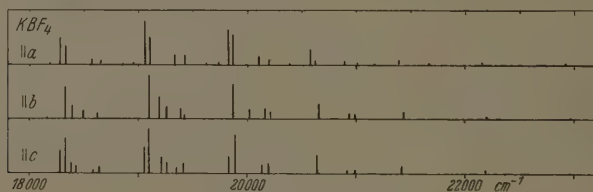


Fig. 9. Lage der Banden in  $KBF_4$ .

Salze sehr ähnlich; so ist z. B. auch beim  $KBF_4$  das Hauptmaximum  $a$  und  $c$  aufgespalten,  $b$  hat es stärkere kurzwellige Trabanten;  $b$  spaltet das Nebenmaximum erst in den Oberbanden auf usw. Die Hauptlinienaufspaltung ist hier doppelt so groß ( $50\text{ cm}^{-1}$ ) wie beim  $KClO_4$ ; die Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind etwas anders. Der Bandenabstand (im Mittel  $776\text{ cm}^{-1}$ ) ist im Vergleich zu  $KClO_4$  ( $766\text{ cm}^{-1}$ ) etwas vergrößert.



Die qualitative Ähnlichkeit der Spektren von  $KBF_4$  und  $KClO_4$  erklärt sich daraus, daß beide Salze gleiches Kation und gleiche Kristallstruktur besitzen. Der Einfluß des Anions  $BF_4$  bzw.  $ClO_4$  auf das  $MnO_4^-$ -Ion ist offenbar sehr gering, wie nach dem Bauprinzip der Ionenverbindungen auch zu erwarten.

Analog zeigen die drei Spektren des  $NH_4BF_4$  genau die Diffusität ( $H = 100\text{ cm}^{-1}$ ) und andgedeutete Aufspaltung der  $NH_4ClO_4$ -Spektren. Die Violettverschiebung beträgt hier nur  $170\text{ cm}^{-1}$ .

### 9. Anomale Mischkristalle $KClO_3$ , $KJO_4$ , $KHSO_4$ .

Kaliumchlorat (monoklin) und Kaliumperjodat (tetragonal) haben andere Kristallstrukturen als Kaliumpermanganat (rhombisch); auch Kaliumbisulfat (rhombisch) ist kristallographisch nicht mit Kaliumpermanganat isomorph (Tabelle 1). Von vornherein läßt sich über die Art der Einlagerung des  $KMnO_4$  nichts aussagen. Es kann sich um molekulardisperse Einlagerung handeln, möglich ist aber auch nichtmolekulardisperser, etwa schichtenweiser Einbau oder ein Zwischentypus. Für  $KClO_3$  folgert SEIFERT<sup>1)</sup> aus Versuchen über orientierte Abscheidung von  $KMnO_4$  auf  $KClO_3$  und aus der Beobachtung der Anfärbung des  $KClO_3$  anomale Mischkristallbildung im Sinne seiner genetischen Betrachtungsweise, ohne jedoch die molekulardisperse Verteilung von vornherein auszuschließen.

Nach den bisherigen Ergebnissen ist bei molekulardispersen Einbau und einheitlicher Umgebung der  $MnO_4^-$ -Ionen ein Spektrum geringer Halbwertsbreite mit deutlicher Feinstruktur zu erwarten. Besetzen die  $MnO_4^-$  dagegen keine bestimmten Gitterpunkte oder lagern sie sich in kleinen Molekülkomplexen ein, so ist die Umgebung nicht mehr einheitlich, und es müßte ein diffuses Gesamtspektrum resultieren. Im letzten Falle käme außerdem noch die Resonanz benachbarter  $MnO_4^-$ -Radikale hinzu. Mit steigender Größe der eingelagerten Komplexe würde sich das Spektrum schließlich mehr und mehr dem des reinen  $KMnO_4$  angleichen.

Der spektroskopische Befund spricht nun zugunsten der ersten Auffassung. In allen Fällen wurden nämlich Spektren geringer Halbwertsbreite mit ausgeprägter Feinstruktur gefunden (Fig. 10, 11).  $H$  ist allerdings etwas größer als bei  $KClO_4$  und  $KBF_4$ , aber dies kann durchaus auf dem geänderten Kristallfeld beruhen. Bei  $KJO_4$  und  $KHSO_4$  wurde außerdem im Gegensatz zu den bisher besprochenen verdünnten Mischkristallen deutliche Lichtempfindlichkeit festgestellt; auch damit hängt die zusätzliche Unschärfe sicher zusammen.

<sup>1)</sup> H. SEIFERT, loc. cit.

Im einzelnen zeigt  $KClO_3$  (Fig. 10) starke Richtungsabhängigkeit der Bandenlage. Im  $b$ -Spektrum verteilt sich die Absorption gleichmäßiger auf Neben- und Hauptmaxima, daher sind die Hauptmaxima schwächer als im  $a$ -Spektrum; außerdem spalten sie  $\parallel b$  in den Oberbanden zunehmend auf. Eine dritte Schwingungsrichtung wurde nicht untersucht.  $H = 55 \text{ cm}^{-1}$ .

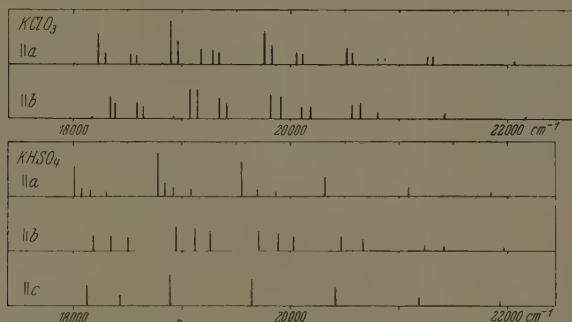


Fig. 10. Lage der Banden in den anomalen Mischkristallen.

Bei  $KJO_4$  (Fig. 11) sind die Banden sehr stark rotverschoben. Die Verschiebung gegenüber  $KBF_4$  beträgt  $1265 \text{ cm}^{-1}$ , also fast zwei Bandenabstände. Die Schwingungsfrequenz ist merklich verkleinert ( $743 \text{ cm}^{-1}$ ).  $H = 65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 17049 \text{ cm}^{-1}$ .



Fig. 11. Vergleich der Spektren von  $KJO_4$  mit  $KBF_4$ .

Bei  $KHSO_4$  hängt die Halbwertsbreite von der Orientierung ab ( $H = 60^\circ a$ ,  $110^\circ b$  und  $c$ ).  $\parallel b$  zeigt sich ein von den anderen  $K$ -Salzen völlig abweichendes Spektrum (Fig. 10): hier wiederholt sich periodisch eine Gruppe von drei diffusen, äquidistanten ( $160 \text{ cm}^{-1}$ ) Linien. Diese Anomalien beruhen vielleicht auf Beeinflussung durch das  $HSO_4^-$ -Ion oder dessen  $H$ -Kern.

Eine zwanglose Deutung der großen Verschiebungen ergibt sich bei Betrachtung des molekularen Volumens  $V$ , d. h. des auf ein Molekül (z. B.  $KClO_4$ ) im Gitter entfallenden Volumens. Tragen wir die gemittelte Wellenzahl der ersten Hauptlinie in  $KBF_4$ ,  $KClO_4$  und  $KJO_4$  gegen  $V$  auf, so lassen sich die drei Punkte durch eine monoton fallende Kurve verbinden. Eine ähnliche Kurve liefert auch der Bandenabstand (Fig. 12). In diese Zusammenhänge ordnet sich  $KClO_3$  sehr gut ein, wenn man die intensiven Hauptmaxima  $\parallel a$  benutzt,

auch im Spektrum des unorientierten Pulvers am meisten hervor-  
 treten. Für  $KHSO_4$   $a$  und  $KMnO_4$  ist die Einordnung weniger gut.  
 Alle diese Salze das gleiche Kation besitzen, ist  $V$  ein Maß für die  
 Raumerfüllung des Wirtgitteranions. Bei Ersatz eines relativ klei-  
 nen  $BF_4^-$  durch ein  $MnO_4^-$  wird dieses „komprimiert“, im Falle des

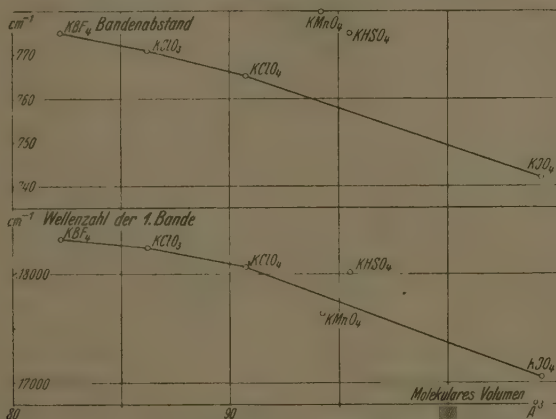


Fig. 12. Beziehungen zwischen Lage bzw. Bandenabstand und Raumerfüllung.

roßen  $JO_4^-$  dagegen „dilatiert“, und damit hängt die Verschiebung  
 des Spektrums und der Gang der Schwingungsfrequenz offenbar ein-  
 deutig zusammen. Im  $KJO_4$  ist die Bindung so gelockert, daß Photo-  
 dissoziation eintreten kann.

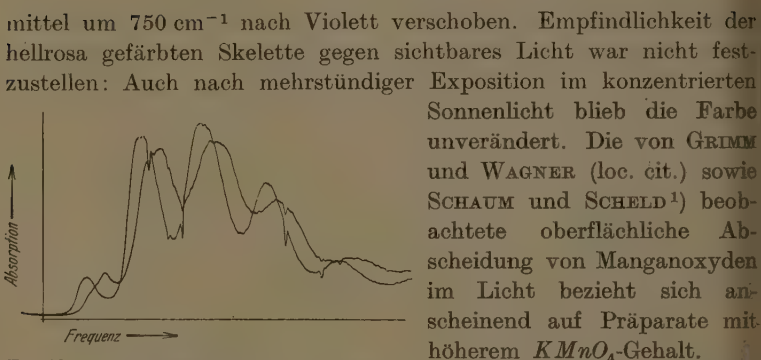
Dieser Zusammenhang ist ein weiteres Argument für den echt-  
 mischkristallartigen Einbau des  $KMnO_4$  in  $KClO_3$  und  $KJO_4$ . Vom  
 Standpunkt eines schichtenweisen Einbaues sind die Verschiebungen  
 wohl kaum einfach zu deuten.

#### 10. Die GRIMMSchen Mischkristalle ( $BaSO_4$ , $KMnO_4$ ).

Das Spektrum dieser Mischkristalle in Pulverform mit geringem  
 $MnO_4^-$ -Gehalt besteht aus äußerst diffusen, kaum getrennten Banden  
 ( $H = 560 \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 5). Bei den Skeletten sind sie etwas schmaler  
 ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ), zugleich ließ sich eine deutliche Richtungsabhängigkeit  
 feststellen (Photometerkurven, Fig. 13, das Licht schwingt hier in  
 den beiden mikroskopisch ermittelten Auslöschungsrichtungen der  
 Skelette). Gegenüber reinem  $KMnO_4$  sind die Banden im Richtungs-

Tabelle 5. ( $BaSO_4$ ,  $KMnO_4$ ).

	1. Maximum	H
Skelette	18485	300
	⊥ 18272	300
Pulver	18470	560

Fig. 13. Photometerkurven der Mischkristalle  $BaSO_4$ ,  $KMnO_4$ .

mittel um  $750\text{ cm}^{-1}$  nach Violett verschoben. Empfindlichkeit der hellrosa gefärbten Skelette gegen sichtbares Licht war nicht festzustellen: Auch nach mehrstündiger Exposition im konzentrierten Sonnenlicht blieb die Farbe unverändert. Die von GRIMM und WAGNER (loc. cit.) sowie SCHAUM und SCHELD<sup>1)</sup> beobachtete oberflächliche Abscheidung von Manganoxiden im Licht bezieht sich anscheinend auf Präparate mit höherem  $KMnO_4$ -Gehalt.

Der Dichroismus beweist, daß es sich um orientierte Ein-

lagerung und nicht um bloße Mutterlaugeneinschlüsse handelt.

Wenn, entsprechend der ursprünglichen GRIMM'schen Auffassung, echte Mischkristallbildung vorliegt, dann könnte die starke Verwaschenheit folgendermaßen zustande kommen: Bei Ersatz eines zweiwertigen  $SO_4^{2-}$  im  $BaSO_4$ -Gitter durch ein einwertiges  $MnO_4^-$  wird die Ladungsbilanz gestört; da nach der chemischen Analyse der Mischkristalle<sup>2)</sup> sich  $K^+$  und  $MnO_4^-$  im stöchiometrischen Verhältnis einlagern, erfolgt der Ladungsausgleich durch die  $K^+$ -Ionen. Durch die Anwesenheit zweier verschiedener Kationen wird nun die Umgebung uneinheitlich, und es ist daher ein verschwommenes Spektrum zu erwarten. Diese Verwaschenheit muß im Vergleich zu den Mischkristallen ( $K$ ,  $Rb$ ) $ClO_4$  (S. 411) um so stärker sein, als hier das eine Kation die doppelte Ladung des anderen trägt; dies bedingt eine starke Gitterverzerrung<sup>3)</sup>.

Aber auch die Auffassung, die STRANSKI<sup>3)</sup> aus wachstumskinetischen Gründen vertritt, steht zu dem vorliegenden Befund nicht im

<sup>1)</sup> K. SCHAUM und O. SCHELD, Z. wiss. Photogr. **36** (1937) 121.

und WAGNER, loc. cit.

<sup>2)</sup> GRIMM und WAGNER, loc. cit. <sup>3)</sup> I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 230.

Viderspruch. Nach STRANSKI lagert sich das  $KMnO_4$  in zusammenhängenden einionigen Schichten ein, die die äußerst kleinen  $BaSO_4$ -Blöcke voneinander trennen. In diesen einionigen Schichten liegen völlig andere Feldverhältnisse vor als im kompakten  $KMnO_4$ -Kristall; daher ist keine Ähnlichkeit der Spektren von  $KMnO_4$  und  $(BaSO_4, KMnO_4)$  zu erwarten. Die Verwaschenheit beruht dann auf der Unsymmetrie des Kristallfeldes und der Resonanzwechselwirkung.

## 11. Das rote Absorptionsspektrum des $MnO_4^-$ -Ions.

### a) $KClO_4$ .

An stärker gefärbten Mischkristallen  $KClO_4$  (in Durchsicht rot bis dunkelviolett) wurde ein neues Bandensystem II im roten Spektralgebiet gefunden (Fig. 14, Tabelle 6), das sich von etwa  $14500\text{ cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellen zu erstreckt, und zwar bis an das grüne Bandensystem heran. Dieses werde fortan mit I bezeichnet. Die Absorption und damit die Übergangswahrscheinlichkeit ist etwa 100mal kleiner

Tabelle 6.  $KClO_4$ , rotes Bandensystem II.

Nr.	$\parallel a$ Int.	$\nu$	$\Delta \nu$		Nr.	$\parallel b$ Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	
1	0.1	14567	65 161	370	1	0.5	14446	80 66 89	398
	0.2	14632							
	0.15	14793							
	0.15	15002							
2	0.6	15538	255	782	2	0.2	14844	78 148	803
	0.1	15793							
3	0.6	16320		758	2	0.9	15246	68 (207)	811
4	0.5	17078				1.0	15324		
						0.2	15472		
						0.2	15620		
		$H = 90$				0.2	15958		
					3	1.0	16049		
						1.0	16117		
						0.2	16256		
					4	0.5	16860		
							$H = 40$		

(Erläuterung siehe Tabelle 2.)

Nr.	$\parallel c$ Int.	$\nu$	$\Delta \nu$	
1	0.1	14605	100	357
	0.1	14705		
	0.06	14962		
2	0.3	15260	82	200
	0.2	15342		
	0.4	15460		
	0.2	15640		
3	0.5	16051	87	201
	0.3	16138		
	0.6	16252		
	0.2	16402		
4	0.5	16900	150	
		$H = 65$		

(Erläuterung siehe Tabelle 2.)

als bei I. Die langwelligste Bande ist  $b$  sehr scharf; die Verwaschenheit nimmt nach kürzeren Wellen rasch zu. Die Richtungsabhängigkeit ist viel ausgeprägter als beim Bandensystem I (vgl. Fig. 14; die Intensitäten sind hier 100fach vergrößert gezeichnet, und das erste Hauptmaximum von I ist gestrichelt angedeutet). Z. B. sind die Banden  $\parallel b$  viel intensiver als  $\parallel a$  und  $\perp c$  und gegenüber diesen stark rot verschoben. Auch  $H$  hängt stark von der Schwingungsrichtung ab. Der mittlere Bandenabstand beträgt im  $b$ -Spektrum  $805\text{ cm}^{-1}$ ,

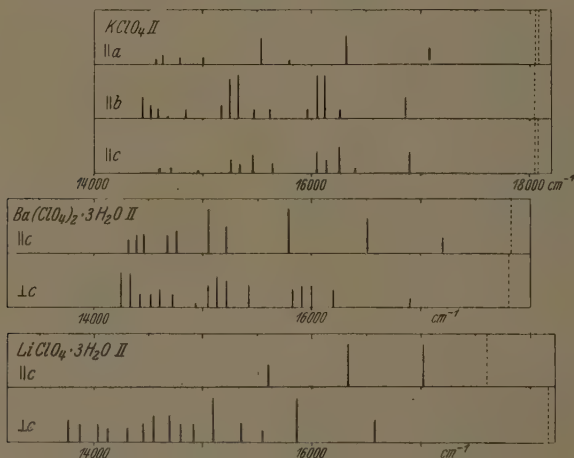


Fig. 14. Lage der roten Banden des  $\text{MnO}_4^-$ .

ist also gegenüber dem System I vergrößert.  $a$  und  $c$  ist wegen der mangelnden Periodizität kein einheitlicher Abstand vorhanden.

Dieses Bandensystem II hat mit I nichts zu tun, sondern gehört zu einem anderen Elektronenübergang. Hierfür spricht die zunehmende Verwaschenheit der Oberbanden von II, die viel geringere Intensität, die gänzlich verschiedene Feinstruktur von I und II, der vergrößerte Bandenabstand von II, sowie der Umstand, daß der Abstand der letzten Bande von II von der ersten des Systems I in keiner Beziehung zu den Bandenabständen innerhalb I und II steht.

b)  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Am Bandensystem II dieser beiden hexagonalen Salze ist die starke Richtungsabhängigkeit besonders bemerkenswert (Fig. 14). Im



entlichen Spektrum ( $\perp c$ ) zeigt die 1. Bande eine komplizierte Aufspaltung in zahlreiche schmale ( $H=30\text{ cm}^{-1}$ ) Linien. Im außer-  
entlichen dagegen ist beim *Ba*-Salz diese Aufspaltung nur an-  
deutet ( $H=90\text{ cm}^{-1}$ ), beim *Li*-Salz fehlt sie völlig; hier sind nur  
diffuse Banden ( $H=450\text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden. Es scheint, daß sich  
Termstörung durch das Kristallwasser nur in der einen Schwin-  
gungsrichtung, und dafür um so stärker, auswirkt.

Während schon beim *Ba*-Salz die 1. Bande sich schlecht in die  
Periodizität der Oberbanden einfügt, fällt sie beim *Li*-Salz völlig  
raus. Hier erscheint eine Einteilung in fünf äquidistante Linien-  
gruppen von etwa  $260\text{ cm}^{-1}$  Abstand angepaßt. Auch für die in  
den diffusen Oberbanden gemessene Schwingungsfrequenz des an-  
regten  $\text{MnO}_4^-$ -Ions ergeben sich schlecht übereinstimmende Werte.  
Aberdings ist die Meßgenauigkeit wegen der Diffusität und des steil  
ansteigenden Absorptionshintergrundes gering.

### c) Weitere Salze.

Außer an dem unter 12 besprochenen  $\text{NaClO}_4$  wurde das Banden-  
system II an den folgenden Salzen vorläufig festgestellt:  $\text{KMnO}_4$ ,  
 $\text{H}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{KJO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ . In vielen Fällen ergaben  
sich sehr große Richtungseffekte und Abweichungen von der Perio-  
dizität.

Das Bandensystem II ist also ebenso charakteristisch für das  
 $\text{MnO}_4^-$ -Ion wie I. Es wird in noch viel stärkerem Maße als I durch  
die Umgebung beeinflusst. Die großen Unterschiede gegenüber dem  
System I lassen auf prinzipielle Verschiedenheit der beiden angeregten  
Elektronenterme schließen.

### 12. Das gesamte sichtbare Absorptionsspektrum von $\text{NaClO}_4$ .

Wegen seiner besonderen Eigenschaften wird das gesamte sicht-  
bare Spektrum dieser Mischkristalle hier im Zusammenhang be-  
sprochen. Es ist in Fig. 15 dargestellt; dabei sind die im experi-  
mentellen Teil erläuterten Intensitätszahlen hier im logarithmischen  
Maßstab aufgetragen, um auch Linien sehr verschiedener Intensität  
gleichzeitig darstellen zu können. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7  
kurz zusammengestellt.

Am meisten fällt hier auf, daß in den Schwingungsrichtungen *a*  
und *c* neue Bandensysteme hinzukommen, die *b* vollständig fehlen.  
Ein Bandensystem im Violetten konnte bei keinem anderen Salz

Fig. 15. Sichtbares Absorptionsspektrum von  $MnO_4^-$  in  $NaClO_4$ .

nachgewiesen werden. Dies beweist die einzigartigen Umgebungsverhältnisse des  $MnO_4^-$  im  $NaClO_4$ -Gitter.

Das Bandensystem Ic hat nur etwa den 2/5. Teil der Intensität von Ib, gleichzeitig sind aber II'c und IIIc ziemlich intensiv. Man kann daher annehmen, daß II'c und IIIc durch eine sehr weite Aufspaltung des angeregten Terms aus Ic hervorgehen, so daß die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit für alle drei Bandensysteme den alten Wert hat. Etwas Ähnliches läßt sich dann auch für das a-Spektrum behaupten, nur daß hier II'a und IIIa schwächer sind und dafür I wieder stark hervortritt. Nur das b-Spektrum wäre dann als „normal“ anzusehen.

Während sich in den roten Bandensystemen II und II' die Feinstruktur strengperiodisch wiederholt, treten gerade im System I große Anomalien auf, die bereits (S. 411) erwähnt wurden.

Die enorme Richtungsabhängigkeit des  $NaClO_4$ -Spektrums findet in dem Dichroismus bei Zimmertemperatur ihren Ausdruck: Spaltstücke geeigneter Schichtdicke wechseln ihre Farbe im polarisierten Licht zwischen rot und tiefviolett.

Zur Deutung dieser Beobachtungen ist anzunehmen, daß sich das  $MnO_4^-$ -Ion im  $NaClO_4$  in einem Kristallfeld besonders großer Anisotropie befindet. Für diese Annahme bietet die Kristallstruktur eine gewisse Stütze. Die Parameterbestimmung<sup>1)</sup> ergab für die Abstände benachbarter O-Kerne, d. h. die Kantenlängen der  $ClO_4^-$

<sup>1)</sup> W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 73 (1930) 141.

Tabelle 7. Die  $MnO_4^-$ -Bandensysteme in  $NaClO_4$ .

spektral- bereich	a	b	c
langw. Rot	System II $\Delta\nu = 800$ $H=30$ , Int. 2, komplizierte Auf- spaltung in scharfe Linien	Keine Absorption	System II $\Delta\nu = 798$ $H = 30$ , Int. 2, ähnlich IIa
kurzw. Rot	System II' $\Delta\nu = 799$ $H = 75$ , Int. 1'8 kaum als Fortsetzung von II zu deuten	System II $\Delta\nu = 800$ $H = 75$ , Int. 4'5	System II' $\Delta\nu = 804$ $H = 60$ , Int. 9, sicher nicht Fort- setzung von II
Grün	System I $\Delta\nu = 718$ $H = 50$ , Int. 80	System I $\Delta\nu = 796$ $H = 55$ , Int. 100	System I ( $\Delta\nu_1 = 714$ ) $H = 60$ , Int. 40
Violett	System III $H = 20$ , Int. 1	Keine Absorption	System III $\Delta\nu_1 = 769$ $H = 20$ , Int. 10

tetraeder: 2'35, 2'36 und 2'59 Å, also ziemlich große Unterschiede. In den Salzen vom Baryttyp ist zwar die Symmetrie der Tetraeder noch niedriger (Tabelle 1), aber dafür ist vermutlich auch ihre zahlenmäßige Verzerrung geringer. Außerdem sind sie im Anhydrittyp streng nach den drei kristallographischen Achsen, d. h. den Schwingungsrichtungen ausgerichtet, was im Baryttyp nicht in diesem Maße der Fall ist<sup>1)</sup>. Es ist daher plausibel, daß z. B. in  $KClO_4$  die dichroitischen Effekte nicht so ausgeprägt sind.

### 13. Vergleich mit dem sichtbaren Spektrum der $KMnO_4$ -Lösung.

Nach HAGENBACH (loc. cit.) liegt die langwelligste Bande des intensiven Systems I in der wässrigen Lösung bei 5707 Å ( $17520\text{ cm}^{-1}$ ); der Bandenabstand beträgt  $747\text{ cm}^{-1}$ . Angesichts der großen Verschiebungen des Spektrums in den einzelnen Salzen ist klar, daß die von SCHNETZLER (loc. cit.) auf Grund der Forderung kleinster Verschiebung vermutete Zuordnung der diffusen Lösungsbanden zu den Hauptmaxima in  $KClO_4$  nicht zutrifft, da bei dieser Zuordnung die der ersten Lösungsbande entsprechende Bande im Kristall fehlt. Vielmehr ist nach der richtigen Zuordnung das erste Maximum der Lösung um  $540\text{ cm}^{-1}$  gegen die erste Hauptlinie in  $KClO_4$  (Tabelle 2) und um  $112\text{ cm}^{-1}$  gegen  $KMnO_4$  rot verschoben.

<sup>1)</sup> Strukturbericht Bd. I.

Ferner beobachtete HAGENBACH an  $KMnO_4$ -Lösung bei  $\nu = 15700 \text{ cm}^{-1}$  eine breite Absorptionsbande. Vermutlich handelt es sich hier um das Bandensystem II, das durch die Störungen zu einer einzigen Bande verschmiert wird. HAGENBACH zerlegte diese derart in vier sich theoretisch überlagernde äquidistante Einzelbanden von Resonanzkurvengestalt, daß sie als langwellige Fortsetzung des grünen Bandensystems aufzufassen waren. Diese Zerlegung und Deutung der Bande ist nach dem Gesagten nicht berechtigt.

#### 14. Die UV-Banden des $MnO_4^-$ -Ions.

Eine vorläufige Aufnahme im nahen Ultraviolett mit  $KClO_4$  ergab bei der Temperatur der flüssigen Luft ein ziemlich diffuses Bandensystem, dessen Wellenzahlen in Tabelle 8 angegeben sind. Bemerkenswert ist, daß die Schwingungsfrequenz ( $756 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu dem Bandensystem I des  $KClO_4$  ( $766 \text{ cm}^{-1}$ ) kaum verändert ist. Die UV-Banden der  $KMnO_4$ -Lösung<sup>1)</sup> sind demgegenüber wieder stark rotverschoben.

Tabelle 8.  $KClO_4$ , UV-Banden,  $83^\circ \text{ K}$ .

Nr.	$\nu$	$\Delta\nu$
1	30715	
2	31475	760
3	32237	762
4	32994	757
5	33761	767
6	34518	757
7	35254	736
(8)	35967	(713)
		$\overline{\Delta\nu} = 756$

#### 15. Das Bandenspektrum des Manganations $MnO_4^{2-}$ .

Von Interesse war die Frage, ob vielleicht auch die grüne Farbe des Manganations auf Elektronenschwingungsbanden beruht. Zu diesem Zweck wurden Mischkristalle von  $K_2SO_4$  mit wenig  $K_2MnO_4$  untersucht. Bei der Abkühlung durch flüssigen Wasserstoff erlitten sie einen auffälligen Farbwechsel (blaugrün  $\rightarrow$  hellviolett) und lieferten tatsächlich ein aus vier äquidistanten Banden im Gelben bestehendes Absorptionsspektrum mit deutlicher richtungsabhängiger Feinstruktur. Der Bandenabstand beträgt  $788 \text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 9).

Tabelle 9.  $K_2(S, Mn)O_4$ , Pulver.

1. Hauptmaximum	{	16315	
		16465	150
		16615	150
$\overline{\Delta\nu} = 788$			

Bemerkenswert ist, daß die stark rotverschobenen Banden des in  $AgClO_4 \cdot H_2O$  (S. 413) eingelagerten  $MnO_4^-$  an derselben Stelle liegen. Da es sich also optisch wie

<sup>1)</sup> VLÈS und SIMCHEN, loc. cit.

Manganation verhält, läßt sich vielleicht der Schluß ziehen, daß das durch die Ionen stark deformierte  $MnO_4^-$  im Gitter noch ein Elektron aufnimmt.

#### IV. Allgemeine Diskussion.

Wie bei jedem Bandenspektrum kann man auch hier in Schwingungs- und Elektronenterme zerlegen. Wir beginnen mit der Beschreibung der Schwingungsterme, die am leichtesten zu deuten sind.

##### 1. Die Schwingung.

Für freie mehratomige Molekeln haben HERZBERG und TELLER<sup>1)</sup> die Schwingungsauswahlregeln angegeben und diskutiert. Nach dieser Arbeit wird bei Übergängen vom schwingungslosen Grundzustand, sofern die Symmetrie des Kerngerüsts in beiden Elektronenzuständen dieselbe ist, die totalsymmetrische Schwingung intensiv angeregt, die übrigen Schwingungen nur sehr schwach. Es ist eine lange Folge von Banden zu erwarten, deren Intensitäten sich aus den Potentialkurven der beiden Zustände nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip ergeben.

Dies steht mit der beobachteten Bandenstruktur des  $MnO_4^-$ -Spektrums in bestem Einklang. Hiernach ist der Bandenabstand von  $760\text{ cm}^{-1}$  als Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung (Pulsation) des  $MnO_4^-$ -Tetraeders im angeregten Zustand des Bandensystems I anzunehmen.

Im Ultrarot hat TAYLOR<sup>2)</sup> dünne Schichten von  $KMnO_4$  untersucht und eine intensive Bande bei  $888\text{ cm}^{-1}$ , schwächere bei  $788$ ,  $833$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Nach Analogie zu seinen Messungen an  $K_2SO_4$  und  $KClO_4$ , bei denen die Deutung der Anionenfrequenzen inzwischen durch den RAMAN-Effekt gesichert ist, dürfte  $833\text{ cm}^{-1}$  die totalsymmetrische Schwingung des  $MnO_4^-$  im Grundzustand anzusehen sein (da sich im Ultrarot verboten, kann diese Schwingung durch Verzerrung des Tetraeders im Kristall schwach aktiv werden). Dagegen ist  $888$  eine nichttotalsymmetrische Schwingung,  $1780$  deren Oberbande.

Die Verkleinerung der Schwingungsfrequenz im angeregten Zustand entspricht einer Bindungslockerung; das gleiche Verhalten ist bei zahlreichen Molekeln bekannt. Dementsprechend gehört zu dem kleineren Elektronensprung des Bandensystems II die stellenweise beobachtete größere Frequenz  $800$ .

Nun ist nach der Theorie zu erwarten und auch durch den RAMAN-Effekt experimentell bestätigt<sup>3)</sup>, daß sich die Pulsationsfrequenz des Tetraedermoleküls beim Einbau in ein Kristallgitter

<sup>1)</sup> G. HERZBERG und E. TELLER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 410.    <sup>2)</sup> A. M. TAYLOR, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 856.    <sup>3)</sup> J. WEILER, Naturwiss. **23** (1935) 141.

etwas ändert, aber nicht aufspaltet, da sie einfach ist, im Gegensatz zu den stark ultrarotaktiven Tetraederschwingungen, die entartet sind und daher Anlaß zu den von SCHAEFER und anderen im Ultrarot an Sulfaten gefundenen richtungsabhängigen Aufspaltungen geben.

Aus dem vorliegenden Material über das Bandensystem I geht hervor, daß die Schwingungsfrequenz innerhalb eines zu einer Polarisationsrichtung gehörigen Spektrums tatsächlich einfach bleibt, daß sie aber merklich richtungsabhängig ist, und zwar hauptsächlich in den stark dichroitischen Salzen, z. B.  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Fast stets hat hier das langwelligere Spektrum den größeren Bandenabstand, so daß die dichroitische Verschiebung in den Oberbanden immer mehr abnimmt (Ausnahme:  $\text{NaClO}_4$   $\parallel a$  und  $b$ ).

Dieser Richtungseffekt ist nicht als eine Aufspaltung der Schwingung im Kristallfeld aufzufassen, beruht vielmehr darauf, daß von vornherein die Frequenzen der Pulsation, die zu den einzelnen polarisierten Komponenten der Starkeffektaufspaltung des oberen Elektronenterms gehören, etwas verschieden sind.

Betrachten wir schließlich noch die richtungsgemittelte Größe der Schwingungsfrequenz, so zeigt sich, daß sie in der Reihe  $K$ -,  $Rb$ -,  $Cs\text{ClO}_4$  abnimmt (766, 762, 753), ebenso in der entsprechenden Reihe der Permanganate (774, 768, 757). Den gleichen Effekt fand GERLACH<sup>1)</sup> an den RAMAN-Frequenzen der Alkalinitrate. Weiter sind die Bandenabstände in den reinen Permanganaten stets größer als in den Perchloraten mit gleichem Kation. Auch in den Hydraten und Ammoniakaten sind die mittleren Bandenabstände von Fall zu Fall merklich verschieden, ohne daß eine einfache Gesetzmäßigkeit zu erkennen wäre.

Dieser Typ des Elektronenbandenspektrums mit einer größeren Zahl äquidistanter Banden ist für die totalsymmetrische Schwingung mehratomiger Moleküle kennzeichnend. Ein freies Molekül dieser Art ist Osmiumtetroxyd  $\text{OsO}_4$ , an dem im Ultraviolett drei Bandensysteme vom gleichen Bau mit den Schwingungsfrequenzen 811, 835 und  $832 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen wurden<sup>2)</sup>. An Ionenspektren seien genannt: das S. 424 erwähnte Spektrum des Manganations  $\text{MnO}_4^{2-}$ ; die ultravioletten Absorptionsbanden der Nitrate, Chromate und Bichromate<sup>3)</sup>; weiter auch die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des  $\text{UO}_2^{2-}$ -Ions.

<sup>1)</sup> W. GERLACH, Ann. Physik (5) 5 (1930) 196.      <sup>2)</sup> A. LANGSETH und B. QUILLER, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 79.      <sup>3)</sup> H. SCHAUMANN, Z. Physik 76 (1932) 106.



M kann daher umgekehrt mit großer Wahrscheinlichkeit die von H. RATH<sup>1)</sup> an  $O_2$ -beladenen Alkalihalogeniden gefundenen äquivalenten Fluoreszenzbanden einem mindestens dreiatomigen Molekül von ähnlichem Bau zuordnen.

## 2. Der Elektronenterm.

### a) Aufspaltung.

Von den Spektren der seltenen Erden her ist bekannt, daß ihre Elektronen im Kristallgitter infolge der verminderten Symmetrie der Umgebung aufspalten, und zwar je nach dem Entartungsgrad des Terms in eine größere Zahl Teilniveaus (Kristall-Starkeffekt). Es ist daher anzunehmen, daß — entsprechend der Verzerrung des ursprünglich regulären  $MnO_4^-$ -Tetraeders im Kristall — die Feinstruktur der  $MnO_4^-$ -Spektren auf der Aufhebung einer Term-entartung durch das Kristallfeld beruht.

Um diese Annahme zu prüfen, kann man die von MULLIKEN<sup>2)</sup> für mehratomige Moleküle abgeleiteten Elektronenauswahlregeln heranziehen. Bei Molekülen ist die Entartung der Elektronenterme von vornherein kleiner als bei Atomen. Daher treten nach Mulliken gewisse Terme eines Tetraedermoleküls bei Verminderung der Symmetrie in maximal nur zwei bis drei Komponenten auf (ohne Berücksichtigung des Spins); die anderen (nichtentarteten) Terme bleiben dagegen einfach. Übergänge zu den aufgespaltenen Termen sind polarisiert.

Was zunächst die weite Aufspaltung in Haupt- und Nebenmaximum beim Bandensystem I anbetrifft, so ist diese auch im wässrigen  $[Cd(NH_3)_6](ClO_4)_2$  vorhanden; sie ist also sicher nicht durch die Kristallsymmetrie bedingt.

Die Diskussion der eigentlichen Feinstruktur, d. h. der Aufspaltung der Haupt- und Nebenmaxima, wird dadurch erschwert, daß gerade in den meisten hochsymmetrischen Salzen die Banden durch Kristallwasser und -ammoniak verbreitert sind, wodurch eine eventuelle Feinstruktur verwischt sein könnte. Beschränken wir uns auf die verdünnten Mischkristalle mit „stöörungsfreiem“ Kation, so gilt zunächst auf, daß im tetragonalen  $N(CH_3)_4ClO_4$  trotz der hohen Symmetrie des  $MnO_4^-$ -Radikals das erste Hauptmaximum in drei Komponenten aufspaltet (beide Schwingungsrichtungen summiert). Dies ist nach der Theorie von MULLIKEN kaum verständlich.

Weiter ist für die strukturell isomorphen Salze  $KClO_4$ ,  $RbClO_4$ ,  $NaClO_4$  und  $KBF_4$  Ähnlichkeit der Feinstruktur zu erwarten; denn auch hier die Gittersymmetrie dieselbe ist, müßte sich auch eine be-

1) W. HONRATH, Ann. Physik (5) **29** (1937) 421. 2) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. (2) **48** (1933) 279.

stimmte Zahl von Aufspaltungskomponenten ergeben. Nur die Größe der Aufspaltung könnte sich von Salz zu Salz etwas ändern. Dies ist nun aber, wie Fig. 3 und 6 zeigen, durchaus nicht der Fall, vielmehr unterscheiden sich die Feinstrukturen in  $K$ -,  $Rb$ - und  $CsClO_4$  stark; insbesondere hat  $CsClO_4$  eine viel größere Zahl von Aufspaltungskomponenten als  $KClO_4$ . Andererseits besteht, wie schon S. 414 betont, zwischen  $KBF_4$  und  $KClO_4$  eine hinreichende Übereinstimmung der Aufspaltung.

Dieser Befund beweist, daß das Kation nicht nur auf die Schärfe (siehe Teil III), sondern auch auf die Aufspaltung der  $MnO_4^-$ -Banden einen Einfluß hat; es sind also Gittersymmetrie und Natur des Kations die beiden Faktoren, die die Feinstruktur der  $MnO_4^-$ -Spektren bedingen.

Damit entfällt die Anwendbarkeit der MULLIKENSchen Ergebnisse auf das  $MnO_4^-$ -Spektrum; denn die enge Wechselwirkung des  $MnO_4^-$ -Ions mit den Elektronenhüllen der Kationen kann offenbar nicht einfach durch eine Verzerrung des Tetraeders im Kristallfeld beschrieben werden.

#### b) Verschiebung.

Bei festgehaltenem Kation  $K^+$  ist nach S. 417 die Größe der Wirtgitteranionen für die Verschiebung des ganzen Bandensystems maßgebend. Hiermit steht im Einklang, daß allgemein die Spektren der Permanganate gegen die der Perchlorate mit gleichem Kation rot verschoben sind. Denn das Permanganation hat einen größeren Radius als das Perchloration.

Andererseits hat auch das Kation selbst starken Einfluß auf die (richtungsgemittelte) Bandenlage, wie aus den Reihen  $K$ -,  $Rb$ -,  $CsMnO_4$  (S. 408) und  $Na$ -,  $K$ -,  $Rb$ -,  $CsClO_4$  (S. 410) hervorgeht, in denen sich das Spektrum nach Violett verschiebt. Gegenüber diesen wasserfreien Perchloraten mit Edelgaskation sind die Spektren der anderen Perchlorate ( $NH_4^+$ ,  $N(CH_3)_4^+$ , Hydrate) im großen und ganzen rot verschoben. Jedoch nimmt diese Rotverschiebung bei den Hydraten mit steigendem Wassergehalt nicht zu, sondern ab.

### V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das sichtbare Absorptionsspektrum des in Kristalle eingelagerten  $MnO_4^-$ -Ions besteht aus zwei Bandensystemen I und II im grünen und roten Spektralbereich. Jedem Bandensystem liegt ein durch das Feld der Umgebung aufgespaltener Elektronensprung

grunde, dem sich die totalsymmetrische Schwingung des angeregten  $MnO_4^-$ -Ions überlagert; hierdurch entsteht eine Folge äquidistanter Banden mit zunehmender Verwaschenheit, in denen sich die Aufspaltung wiederholt. Lage, Abstand und Aufspaltung der Banden hängen von der Schwingungsrichtung des Lichtes und der Umgebung des  $MnO_4^-$ -Ions, d. h. der Natur des Kations und der Gittersymmetrie, ab.

2. Beim Bandensystem I beträgt die Schwingungsfrequenz im Mittel  $765\text{ cm}^{-1}$ . Die in mehreren Salzen beobachtete Verbreiterung der Linien beruht auf einer auch beim absoluten Nullpunkt vorhandenen Störung der Elektronenterme durch die Umgebung. Die festgestellten Störeinflüsse sind:

- a) Resonanz (reine Permanganate).
- b) Statistisch-uneinheitliche Umgebung (Mischkristalle hohen  $KnO_4$ -Gehaltes; Anwesenheit zweier sich ersetzender Kationen).
- c) Störung durch stark deformierende Kationen ( $Ag$ ) und nicht-molekular gebundenes Kristallwasser und -ammoniak.

Schmale Banden (Breite etwa  $40\text{ cm}^{-1}$ ) treten daher nur in verdünnten wasserfreien Mischkristallen mit einheitlichem Kation vom Edelgastyp (auch mit  $N(CH_3)_4^+$ ) auf.

In verdünnten Mischkristallen gleichen Kations verschiebt sich mit zunehmender Raumerfüllung des Wirtgitteranions das Bandensystem I nach längeren Wellen. Zugleich wird die Schwingungsfrequenz kleiner.

3. Das Bandensystem II hat nur  $1/100$  der Intensität von I und zeigt eine noch viel ausgeprägtere Richtungsabhängigkeit als dieses. Der Bandenabstand beträgt manchmal  $800\text{ cm}^{-1}$ , in anderen Fällen ist er infolge mangelnder Periodizität schlecht definiert.

4. Bei verdünnten Mischkristallen mit Natriumperchlorat existiert außerdem in zwei Schwingungsrichtungen ein weiteres rotes Bandensystem und ein bei keinem anderen Salz auftretendes Bandensystem im Violetten.

5. Auf Grund der Spektren ist für  $KJO_4$  und  $KClO_3$ , weniger sicher für  $KHSO_4$ , auf molekulardisperse Einlagerung in  $KMnO_4$  mit einheitlicher Umgebung zu schließen, während der optische Befund (diffuse Banden mit Dichroismus) bei den GRIMMSchen Mischkristallen zu keiner endgültigen Entscheidung über die Art der Einlagerung führt.

6. Im Ultraviolett wird ein weiteres Bandensystem des  $MnO_4^-$ -Ions festgestellt.

7. Das Manganation  $MnO_4^{2-}$  besitzt ein ähnliches Elektronenbandenspektrum im gelben Spektralgebiet.

8. Während reine Permanganate für sichtbares Licht stark empfindlich sind, konnte für sämtliche verdünnten Mischkristalle, außer  $KJO_4$  und  $KHSO_4$  mit wenig  $KMnO_4$ , keine Lichtempfindlichkeit festgestellt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde ab September 1936 im II. Physikalischen Institut in Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. G. Joos danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes förderndes Interesse bei ihrer Ausführung, ferner Herrn Dr. K.-H. HELLWEGE für wertvolle Diskussionen. Auch Herrn Prof. A. EUCKEN schulde ich Dank für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Mai 1938.

# Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen.

## VII. Fluoreszenzauslöschung und Solvation<sup>1)</sup>.

Von

G. Kortüm.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 38.)

Es wird eine Reihe von Messungen über die Auslöschung der Fluoreszenz des Eosin-Anions in hochverdünnter wässriger Lösung durch verschiedene anorganische und organische Verbindungen mitgeteilt, die eine Ergänzung und Bestätigung der früheren Ergebnisse aus optischen Messungen an Elektrolytlösungen darstellen. Die Bedeutung der Solvation der Reaktionsteilnehmer für den Elementarakt der Fluoreszenzauslöschung wird an einigen Beispielen nachgewiesen.

Wie eine Reihe neuerer Untersuchungen<sup>2)</sup> gezeigt hat, ist die Fluoreszenzauslöschung in Lösungen als chemische Reaktion, im einfachsten Fall als ein Elektronenübergang vom löschenden zum angeregten (fluoreszenzfähigen) Ion aufzufassen. Da die Fluoreszenzfähigkeit, wie aus den Untersuchungen über die Konzentrationsauslöschung hervorgeht, eine Eigenschaft des isolierten, vollständig solvatisierten Ions ist und damit ebenso wie die Absorption oder die optische Drehung eine spezifische Eigenschaft des Ions darstellt, müssen sich aus der Beeinflussung der Fluoreszenz durch Fremdionen oder durch Veränderung des Lösungsmittels ebenso Schlüsse über die Wechselwirkung des Ions mit seiner Umgebung und damit über die Struktur elektrolytischer Lösungen ziehen lassen, wie etwa aus der Verschiebung von Absorptionsbanden durch Fremdsalzzusätze. Die nachfolgenden Messungen stellen demnach eine Ergänzung der früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> über den optisch analysierbaren Zustand von Elektrolytlösungen dar.

<sup>1)</sup> Vgl. I.: G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317; II.: (B) **31** (1935) 137; III.: (B) **33** (1936) 1; IV.: (B) **33** (1936) 243; V.: (B) **34** (1936) 255; VI.: (B) **38** (1937) 1. Ferner: Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. Naturwiss. **24** (1936) 780.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B.: J. FRANCK und H. LEVI, Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 409. E. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 311. K. WEBER, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 69. J. WEISS und H. FISCHGOLD, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 135 und die dort angegebene Literatur.

Gemessen wurde die Auslöschung der Fluoreszenz des früher untersuchten<sup>1)</sup> Eosin-Anions in  $10^{-3}$  norm.  $\text{NaOH}$ -Lösung durch eine Reihe anorganischer und organischer Verbindungen, sowie die Änderung der Fluoreszenzintensität durch Variation des Lösungsmittels. Dabei war zunächst die Frage von Interesse, ob auch bei der Fluoreszenz ein Gebiet „optischer Konstanz“ existiert, innerhalb dessen eine Veränderung der Fluoreszenzintensität durch zugesetzte löschende Ionen nicht nachweisbar ist. Diese Fragestellung hat auch bei der Untersuchung der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz bereits eine Rolle gespielt. Während nach PERRIN<sup>2)</sup> die Fluoreszenzintensität  $\Phi$  in Abhängigkeit von der Konzentration sich durch die Beziehung  $\Phi = \Phi_0 e^{-k \cdot c}$  darstellen läßt, wo  $\Phi_0$  die (maximale) Intensität bei unendlicher Verdünnung bedeutet, fand WAWILOW<sup>3)</sup>, daß  $\Phi$  unterhalb einer gewissen Konzentration  $c_0$  konstant ist, und stellte deshalb die Beziehungen auf:

$$\Phi = \Phi_0 \text{ für } c \leq c_0 \quad \text{und} \quad \Phi = \Phi_0 e^{-k(c-c_0)} \text{ für } c > c_0.$$

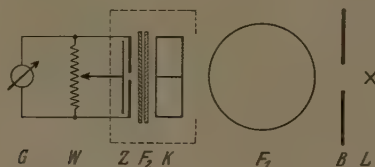


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Zur eindeutigen Entscheidung dieser Frage war es notwendig, eine Versuchsanordnung zu entwickeln, die eine wesentlich höhere Meßgenauigkeit gewährleistete, als sie bei Messungen der Fluoreszenzintensität bisher erreicht wurde. Sie ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Zur Fluoreszenzerregung dient eine hinter der Blende  $B$  horizontal angebrachte Quecksilberlampe  $L$ , deren Licht durch das gleichzeitig als Sammellinse wirkende Filter  $F_1$  auf die Doppelkuvette  $K$  mit der fluoreszierenden Lösung fällt.  $F_1$  ist ein mit ammoniakalischer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllter Rundkolben aus dickem Glas von etwa 10 cm Durchmesser, der lediglich die Liniengruppen von  $436 \text{ m}\mu$  bis  $366 \text{ m}\mu$  der  $\text{Hg}$ -Lampe durchläßt. Das in  $K$  erregte Fluoreszenzlicht fällt durch die Filter  $F_2$  auf eine Differential-Sperr-

<sup>1)</sup> Vgl. III.

<sup>2)</sup> F. PERRIN, C. R. Acad. Sci. Paris 178 (1924) 1978.

<sup>3)</sup> S. J. WAWILOW, Z. Physik 31 (1925) 750. Vgl. auch J. BOUCHARD, J. Chim. physique 33 (1936) 51.



schichtzelle Z, deren Differenzphotostrom mit einem Spiegelgalvanometer von etwa  $10^{-9}$  A Empfindlichkeit gemessen wird.  $F_2$  besteht aus je einem Schott-Filter GG 10 und GG 11 von 2 mm Dicke und dient zur vollständigen Absorption des von der Lösung nicht absorbierten Primärlichtes. Die Küvette samt der Photozelle befindet sich in einem mit Doppelwänden versehenen Kasten, der von Thermostatenwasser durchflossen wird, so daß die Temperatur der Lösungen sowie der Photozelle auf  $20.0^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$  konstant gehalten wird.

Die Messung geschieht in der Weise, daß zunächst die beiden Hälften der Küvette abwechselnd mit der fluoreszierenden Eosin-Standardlösung ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/l) und mit reinem Wasser gefüllt werden, wobei der Widerstand  $W$  so einreguliert wird, daß beide Hälften der Photozelle den gleichen Photostrom liefern. Bei gleichzeitiger Füllung der Küvettenhälften mit der Standardlösung kompensieren sich dann die Photoströme zu Null. Durch diese Kompensationsanordnung werden eventuelle Schwankungen der Hg-Lampe weitgehend ausgeschaltet. Ersetzt man nun die Standardlösung in der einen Küvettenhälfte durch eine Lösung mit bestimmtem Zusatz der löschenden Verbindung, so erhält man einen Galvanometeraus Schlag, der, wie die Eichung der Apparatur zeigte, der Intensitätsabnahme der Fluoreszenz direkt proportional ist. Bei einem Maximalauschlag des Galvanometers von 200 Skalenteilen und einer Ablesegenauigkeit von  $\frac{1}{5}$  Skalenteil sollte sich somit die Fluoreszenzintensität auf etwa 0.1% bestimmen lassen. Praktisch ergab sich eine Reproduzierbarkeit der Messungen von  $\pm 0.2\%$  der Gesamtintensität, was für den obengenannten Zweck ausreichend war.

In Fig. 2 ist die Auslöschung der Fluoreszenz des Eosin-Anions in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedenartiger Verbindungen wiedergegeben. Man sieht, daß völlig analog den Verhältnissen bei der Beeinflussung der Lichtabsorption die Kurven bei genügend kleiner Konzentration der Löschsubstanz mit horizontaler Tangente in ein Gebiet optischer Konstanz einlaufen, in dem eine Fluoreszenzauslöschung nicht mehr stattfindet. Dieses Ergebnis deckt sich also durchaus mit den Beobachtungen WAWILOWS und ist ein erneuter und unabhängiger Beweis dafür, daß im Bereich dieser optischen Konstanz der Zustand der fluoreszierenden Ionen allein durch die Solvatationskräfte beherrscht ist und daß die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen für diesen optisch analysierbaren Zustand ohne Bedeutung sind.

Dieser Schluß läßt sich im vorliegenden Fall auch auf das Gebiet außerhalb der optischen Konstanz übertragen, da für die Auslöschung der Fluoreszenz des Eosin-Anions nur Reaktionen mit den Anionen der zugesetzten Salze in Frage kommen können, für die allein ein

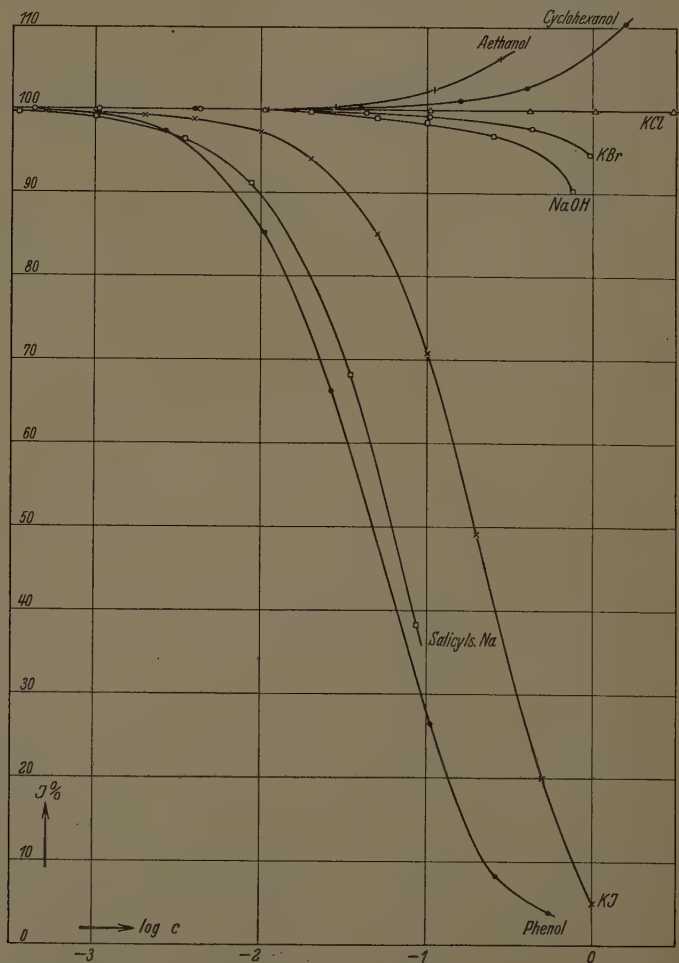


Fig. 2. Die Fluoreszenz des Eosin-Anions in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener löschender Verbindungen.

oxydations-Reaktionsprozeß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen möglich ist, da Alkaliionen wie  $K^+$  und  $Na^+$  nicht löschend wirken. Die Reaktion zwischen fluoreszenzfähigem und löschendem Ion findet also trotz der COULOMBSchen Abstoßung statt. Es besteht also auch hier eine Analogie zu der bei der Lichtabsorption gemachten Beobachtung, daß der spezifische Einfluß auf Lage und Intensität von Absorptionsbanden sich keineswegs auf Ionen von entgegengesetztem Ladungssinn beschränkt, wie man das absorbierende Ion besitzt.

Die aus der optischen Konstanz gewonnene Auffassung, daß für den Elementarvorgang der Fluoreszenzauslöschung, d. h. die Reaktion zwischen fluoreszenzfähigem (reduzierbarem) und löschendem (oxydierbarem) Ion der Solvationszustand der beteiligten Reaktionspartner eine wesentliche Rolle spielt, erfährt eine weitere Bestätigung durch eine Anzahl von Messungen, die in Fig. 3 wiedergegeben sind. Es wurde die fluoreszenzlöschende Wirkung von Phenol, *p*-oxy-

benzoesaurem  $Na$  und *m*-oxybenzoesaurem  $Na$  in zwei verschiedenen Lösungen miteinander verglichen, von denen die eine die löschende Verbindung allein, die andere gleichzeitig ein ihrer Konzentration entsprechendes Äquivalent  $NaOH$  enthielt, so daß auch die Hydroxyl-

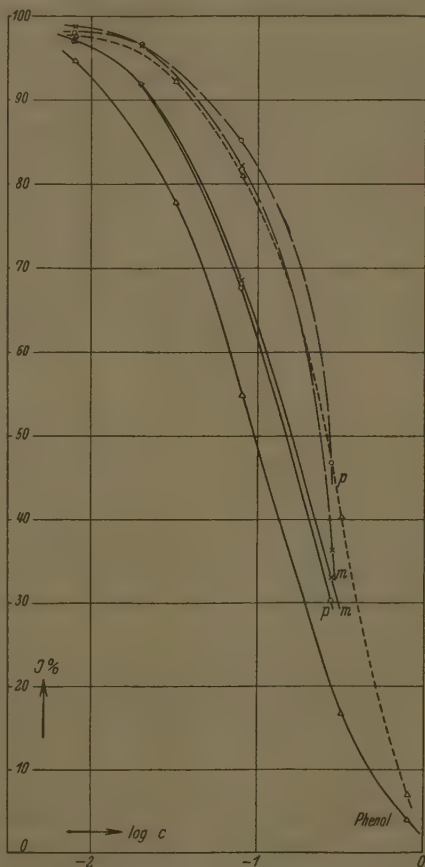


Fig. 3. Einfluß der Solvation auf die Fluoreszenzauslöschung.

Gestrichelte Kurven mit  $NaOH$ -Zusatz.

gruppe praktisch vollständig ionisiert war. Obwohl dadurch das Reduktionspotential außerordentlich stark nach negativen Werten verschoben wird, man also eine stärkere Reduktionswirkung und damit eine verstärkte Fluoreszenzauslöschung erwarten sollte, tritt gerade das Gegenteil ein: die Fluoreszenzauslöschung wird beträchtlich gehemmt. Diese Beobachtung läßt sich dadurch deuten, daß die durch die Ionisierung der OH-Gruppe bedingte verstärkte Hydratation des löschenden Ions die direkte Wechselwirkung mit dem fluoreszenzfähigen Ion erschwert und dadurch die zur Auslöschung führende Reaktion hemmt.

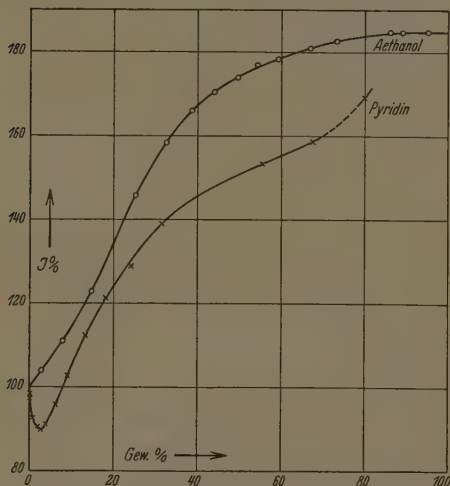


Fig. 4. Die Fluoreszenz des Eosin-Anions in Lösungsmittelgemischen.

Schließlich wurden einige Messungen über die Abhängigkeit der Gesamtintensität der Fluoreszenz vom Lösungsmittel gemacht. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, wird durch Zusatz von Alkoholen zur wässrigen Lösung die Fluoreszenzintensität erhöht. Der Gesamtverlauf der Intensitätskurve in Wasser-Äthanol-Gemischen ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Offenbar wird Äthanol

vom Eosin-Anion bevorzugt angelagert, da selbst ein Wasserzusatz von 20 Gew.-% zur reinen Äthanollösung die Fluoreszenzintensität kaum beeinflußt, während umgekehrt schon geringe Zusätze von Äthanol zur wässrigen Lösung ein rasches Anwachsen der Fluoreszenzintensität hervorrufen. Es lassen sich demnach aus dem Verhalten der Fluoreszenz ähnliche Schlüsse über die Solvatationsvorgänge ziehen wie aus der Verschiebung der Absorptionsbanden in Lösungsmittelgemischen<sup>1)</sup>. Ins einzelne gehende Schlüsse über die Abhängigkeit des Fluoreszenzvermögens vom Lösungsmittel lassen sich erst aus Messungen über Lage und Intensität der Absorptions- und

<sup>1)</sup> Vgl. VI.

fluoreszenzbanden ziehen, die in Vorbereitung sind. Wie kompliziert diese Verhältnisse sein können, geht aus dem Verlauf der Fluoreszenzintensität in Pyridin—Wasser-Gemischen hervor, die bei einer etwa 90%igen Pyridinlösung ein scharfes Minimum zeigt (vgl. Fig. 4). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß sowohl in 90%iger Ethanol- wie in 3%iger Pyridinlösung die Fluoreszenzauslöschung durch  $KJ$  gegenüber der Auslöschung in wässriger Lösung stark gehemmt ist (vgl. Fig. 5), was ebenfalls dafür spricht, daß in diesen Lösungen ein optimaler Solvationszustand der fluoreszenzfähigen Ionen vorliegt.

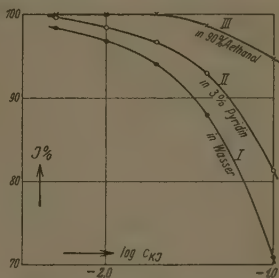


Fig. 5. Hemmung der Fluoreszenzauslöschung durch Solvation.

### Zusammenfassung.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe kurz zusammen, so ergibt sich folgendes: Während bei zahlreichen einfachen anorganischen und organischen Salzen in genügend verdünnter wässriger Lösung das thermodynamische und konduktometrische Verhalten der Ionen sich eindeutig durch die DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetze beschreiben und damit auf rein elektrostatische Wechselwirkung der Ionen zurückführen läßt, erweisen sich sämtliche spezifischen optischen Eigenschaften der Ionen, wie Lichtabsorption, optische Drehung und Fluoreszenz, in einem gewissen Verdünnungsgebiet von diesen elektrostatischen Kräften als völlig unabhängig (optische Konstanz) und allein von den Wechselwirkungskräften mit den Lösungsmittelmolekülen (Solvationskräften) beherrscht. In einzelnen Fällen fällt der Konzentrationsbereich der „optischen Konstanz“ mit dem Geltungsbereich der DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetze zusammen, in anderen Fällen treten schon bei molaren Konzentrationen von  $c < 10^{-5}$  Störungen in der optischen Konstanz auf. Diese Störungen können deshalb nicht auf die interionische elektrostatische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Systematische Messungen unter Variation von Konstitution, Größe, Ladung und Hydratisierbarkeit der untersuchten Ionen führen vielmehr zu dem Ergebnis, daß diese Störungen auf spezifische Wechselwirkungskräfte der Ionen zurückzuführen sind, die je nach der Natur des untersuchten Elektro-

lyten auf Dipolwirkungen, Induktionseffekten oder zwischen ungeladenen Teilen der Ionen wirksamen Dispersionskräften, in einzelnen Fällen auch auf der Mitwirkung unpolarer Bindungskräfte beruhen und z. B. zur Assoziation gleichgeladener Ionen entgegen der COULOMBSchen Abstoßung führen können. Daraus folgt, daß in derartigen Elektrolytlösungen auch die DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetze nicht mehr gelten können, bzw. daß der Geltungsbereich dieser Grenzesetze auf ein Verdünnungsgebiet beschränkt wird, das der direkten Messung in den meisten Fällen nicht mehr zugänglich ist, eine Folgerung, die in letzter Zeit auch durch konduktometrische und kryoskopische Messungen an solchen Salzen bestätigt worden ist<sup>1)</sup>. Dieses Ergebnis macht aber weiterhin die Annahme wahrscheinlich, daß auch für solche Fälle, in denen die Gültigkeit der DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetze nachgewiesen werden konnte, eine Erweiterung der Theorie auf höhere Konzentrationsbereiche nur unter Berücksichtigung der genannten „VAN DER WAALSSchen“ Kräfte in weitestem Sinne zu befriedigenden Ergebnissen führen wird, um so mehr, als sich bisher sämtliche zur Erweiterung der Theorie herangezogenen Zusatzannahmen als unzulänglich erwiesen haben<sup>2)</sup>. Ähnliche Überlegungen gelten für die Theorie des Einsalz- und Aussalzeffektes. Optische Messungen sind deshalb in besonderem Maße geeignet, Aussagen über den Zustand von Elektrolytlösungen zu gewinnen, vor allem auch für hochverdünnte Lösungen, in denen kryoskopische, elektrometrische und konduktometrische Methoden nicht mehr anwendbar sind. Darüber hinaus erscheint es besonders aussichtsreich, mit Hilfe optischer Methoden die Solvatationsvorgänge bei Ionen zu verfolgen, die für die Erweiterung der Theorie elektrolytischer Lösungen ebenfalls wesentliche Bedeutung erlangen dürften.

<sup>1)</sup> J. LANGE und E. HERRE, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 329. <sup>2)</sup> Vgl. G. KORTÜM, Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr. 37 (1937).



## Studien zum RAMAN-Effekt.

## LXXXVI. Äthylderivate.

Von

J. Wagner.

71. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 38.)

Die Äthylderivate  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$  werden als Valenzkraftsysteme und zwar als Dreimassenmodelle aufgefaßt. Eine exakte Beschreibung der Kettenfrequenzen gelingt nur, wenn das Atomgewicht des Substituenten  $X$  den Wert 36 nicht übersteigt. Die aus den durch das Experiment vorgegebenen Frequenzen berechneten Valenzfederkräfte sind wesentlich kleiner als die entsprechenden der Methylderivate. Nach der BADGER-Relation sollten daher die Kernabstände in den Äthylderivaten größer als in den entsprechenden Methylderivaten sein. Diese Ergebnisse werden diskutiert.

## I. Einleitung.

Anschließend an eine Untersuchung (Mitteilung 84) über die Eignung des einfachen BJERRUMSchen Valenzkraftmodells zur quantitativen Beschreibung der Schwingungsspektren von Methylderivaten<sup>1)</sup> soll nun geprüft werden, wieweit sich dieses Modell zur Beschreibung der Kettenfrequenzen der Äthylderivate  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$  mit  $X = CH_3, H_2, OH, SH, Cl, Br, SeH, J$  eignet; dabei werden die Moleküle wie Dreimassensysteme behandelt. Eine diesbezügliche Untersuchung über die Derivate mit  $X = OH, Cl, Br, J$  liegt bereits von CROSS und VAN VLECK<sup>2)</sup> vor; der Zweck dieser Arbeit ist es, einerseits die Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Frequenz zu verbessern, andererseits die Untersuchung auf eine größere Anzahl von Substanzen auszudehnen.

Gleichartig wie in Mitteilung 84 wurden zunächst die experimentellen Grundlagen gesichert, indem einerseits die RAMAN-Spektren von Äthylalkohol, -mercaptan, -chlorid, -jodid nochmals sorgfältig aufgenommen und andererseits durch Zusammenziehung aller vorliegenden verlässlichen Messungen wahrscheinlichste Streuspektren und aus diesen durch einheitliches Zuordnungsverfahren wahrscheinlichste RAMAN-Spektren abgeleitet wurden.

<sup>1)</sup> J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36.      <sup>2)</sup> P. C. CROSS und F. H. VAN VLECK, J. chem. Physics 1 (1933) 350.

## II. Wahrscheinlichste RAMAN-Spektren.

Die Ergebnisse der eigenen Beobachtungen sind im Anhang zusammengestellt; diejenigen Autoren, deren Messungsergebnisse zur Bildung eines möglichst vollständigen Streuspektrums herangezogen wurden, werden zitiert. Die folgenden Zahlenangaben beziehen sich auf die daraus abgeleiteten RAMAN-Spektren und bedeuten: Frequenz; geschätzte relative Intensität (der Einheitlichkeit halber werden nach Möglichkeit die eigenen Schätzungen verwendet); Häufigkeit, mit der die Frequenz im Streuspektrum beobachtet wurde.

1. Propan. Literatur: DAURE<sup>1)</sup>, BHAGAVANTAM<sup>2)</sup>, KOHLRAUSCH und KÖPPL<sup>3)</sup>.

$\Delta\nu = 375$  (b 1) 3; 868 (8) 9; 940 (3) 1\*; 1053 (b 3) 5; 1152 (2) 4; 1278 (1) 3†; 1451 (b 6) 5; 2725 (3) 3; 2761 ( $1/2$ ) 3; 2872 (12) 6; 2912 (8) 7††; 2947 (b 6) 7; 2967 (5) 6.

\* Nur bei DAURE. † Nur bei KOHLRAUSCH und KÖPPL. †† Nach BHAGAVANTAM aufgespalten in 2903 und 2920.

2. Äthylamin. Literatur: VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM<sup>4)</sup>, KOHLRAUSCH<sup>5)</sup>.

$\Delta\nu = 416$  ( $1/2$ ) 8; 893 (b 7) 10; 997 (2) 8; 1047 (2) 7; 1085 (2 bis 3) 4; 1122 (1 bis 2) 4; 1223 ( $1/2$ ) 2\*; 1287 (2) 8; 1371 (0) 6; 1454 (0) 6; 2834 (5) 3; 2868 (12) 8; 2918 (b 10) 17; 2966 (b 8) 13; 3310 (b 5) 12; 3369 (b 4) 12.

\* Nur bei KOHLRAUSCH.

3. Äthylalkohol (Anhang). Literatur: GANESAN und VENKATESWARAN<sup>6)</sup>, VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM<sup>4)</sup>, DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>7)</sup>, NISI<sup>8)</sup>, SIRKAR<sup>9)</sup>, SIMONS<sup>10)</sup>.

$\Delta\nu = 433$  (1) 21; 879 (8) 24; 1049 (3) 20; 1095 (b 2) 6; 1273 (1) 15; 1452 (b 5) 16; 1478 ( $1/2$ ) 9; 2712 (0) 6; 2749 (0) 6; 2875 (b 6) 17; 2926 (6) 36; 2974 (5) 34; Band 3390 (1) 2.

<sup>1)</sup> P. DAURE, Ann. Physik **12** (1929) 375. <sup>2)</sup> S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **6** (1932) 595. <sup>3)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209.

<sup>4)</sup> S. VENKATESWARAN und S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **5** (1930) 129. <sup>5)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 569 bzw. Mh. Chem. **68** (1936) 349.

<sup>6)</sup> A. S. GANESAN und S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **4** (1929) 195. <sup>7)</sup> A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **138** (1929) 635. <sup>8)</sup> H. NISI, Japan J. Physics **6** (1930) 1.

<sup>9)</sup> S. C. SIRKAR, Indian J. Physics **7** (1932) 61. <sup>10)</sup> L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. VI. (1932) Nr. 13.

4. Äthylmercaptan (Anhang). Literatur: VENKATESWARAN<sup>1)</sup>.

$\Delta\nu = 332$  (3) 5; 440 (1) 3; 657 (8) 11; 737 (1) 5; 838 (1) 1\*; 870 (5) 5; 968 (3) 7; 1049 (2) 4; 1092 (2) 3\*; 1265 (2) 5; 1374 (1) 1\*; 1448 (5) 5; 2570 (7) 10; 2872 (3) 6; 2930 (4) 13; 2966 (2) 7.

\* Nur in eigenen Aufnahmen.

5. Äthylchlorid (Anhang). Literatur: SÖDERQVIST<sup>2)</sup>, DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>3)</sup>.

$\Delta\nu = 335$  (5) 17; 439 ( $1\frac{1}{2}$ ) 3; 656 (10) 26; 968 (3) 7; 1071 (3) 10; 1238 (0) 1\*; 1281 (sb 0) 2; 1385 (b 3) 5; 1447 (4) 6; 2877 (4) 5; 2932 (0) 17; 2966 (8) 15; 2978 (0) 2†.

\* Nur in eigener Aufnahme. † Nur bei SÖDERQVIST.

6. Äthylbromid. Literatur: SÖDERQVIST<sup>4)</sup>, BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN<sup>5)</sup>, DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>6)</sup>, GÖCKEL<sup>7)</sup>.

$\Delta\nu = 292$  (3) 13; 560 (10) 23; 960 (b 1) 8; 1027 (00) 3; 1069 (1) 10; 1248 (b 2) 4; 1442 (b 2) 8; 2822 (0) 2\*; 2866 (3) 7; 2924 (5) 15; 2971 (b 4) 22.

\* Nur bei BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN.

7. Äthyljodid (Anhang). Literatur: DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>8)</sup>, PAI<sup>9)</sup>.

$\Delta\nu = 262$  (6) 35; 500 (14) 43; 951 (2) 7; 985 (0) 2; 1049 (1) 6; 1497 (6) 18; 1372 (1) 5; 1436 (d 2) 7; 2859 (1 bis 2) 6; 2914 (5) 11; 2965 (2) 7; 3011 ( $1\frac{1}{2}$ ) 4.

Um einen Überblick über den spektralen Typus zu geben, sind die Ergebnisse in Fig. 1 graphisch dargestellt. Außer den oben genannten Substanzen sind noch die Frequenzen von Äthylselenmercaptan nach Messungen von DADIEU und ENGLER<sup>10)</sup> eingetragen.

<sup>1)</sup> S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **5** (1930) 219. <sup>2)</sup> J. SÖDERQVIST, Physik **59** (1930) 219. <sup>3)</sup> A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **138** (1929) 635. <sup>4)</sup> J. SÖDERQVIST, Z. Physik **59** (1930) 219.

S. BHAGAVANTAM und S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London (A) **127** (1930) 360. <sup>6)</sup> A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **138** (1929) 635. <sup>7)</sup> H. GÖCKEL, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 79.

A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **139** (1930) 77. <sup>9)</sup> N. G. PAI, Indian J. Physics **7** (1933) 519. <sup>10)</sup> A. DADIEU und W. ENGLER, Anz. Akad. d. Wiss. Wien **1935**, Nr. 18.

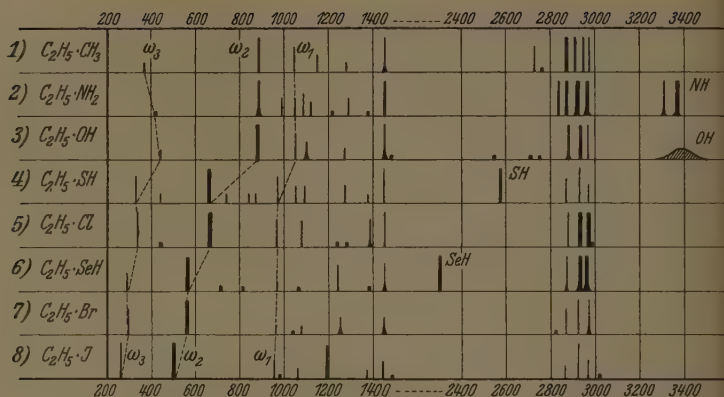


Fig. 1. RAMAN-Spektren einfacher Äthylderivate.

### III. Allgemeines Verhalten des gewinkelten, unsymmetrischen Dreimassensystems.

Das Valenzkraftmodell (Fig. 2) wird durch folgende Größen beschrieben: Durch die Massen  $m_1$  (Z),  $m_2$  (Y),  $m_3$  (X). Durch die Abstände

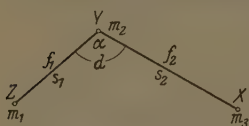


Fig. 2. Das Valenzkraftmodell ZYX.

$s_1$  bzw.  $s_2$  und die Valenzfederkräfte  $f_1$  bzw.  $f_2$  zwischen Z und Y bzw. Y und X. Ferner durch eine den Winkel  $\alpha$  erhaltende Kraft, bestimmt durch die Deformationskonstante  $d$ . Den von LECHNER<sup>1)</sup> abgeleiteten Frequenzgleichungen wurde der allgemeine Potentialansatz  $2U = f_1(\Delta s_1)^2 + f_2(\Delta s_2)^2 + d(s\Delta\alpha)^2$  zugrunde gelegt, aus dem nach Einführung kartesischer Koordinaten für die Längen und Winkeländerungen in bekannter Weise die Bewegungs- und Frequenzgleichungen gewonnen werden. Diese lauten:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{f_1}{\mu_1} + \frac{f_2}{\mu_2} + \frac{d}{\mu}$$

$$n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2 = f_1 f_2 \left( \frac{1}{\mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2} \cos^2 \alpha \right) + f_1 d \left( \frac{1}{\mu_1 \mu} - \frac{s_2}{s_1} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right) + f_2 d \left( \frac{1}{\mu_2 \mu} - \frac{s_1}{s_2} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right)$$

$$n_1^2 n_2^2 n_3^2 = f_1 f_2 \frac{d}{\mu} \left( \frac{1}{\mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{s_2}{s_1} \frac{1}{\mu_1} - \frac{2}{m_2} \cos \alpha + \frac{s_1}{s_2} \frac{1}{\mu_2}$$

$$n^2 = 5.863 \cdot 10^{-2} \omega^2 \quad (\omega \text{ in cm}^{-1}).$$

<sup>1)</sup> F. LECHNER, Mh. Chem. 61 (1932) 385.

Aus Fig. 1 kann man wieder ersehen, daß in erster Linie die Änderung der Masse von  $X$  die Änderung der Kettenfrequenzen berührt. Wie bei den Methylspektren wird man daher einen ersten Überblick über den Frequenzverlauf und die Schwingungsformen erhalten, wenn man die die Berechnung vereinfachende Annahme trifft, daß alle Modellgrößen konstant bleiben und nur die Masse von  $X$  sich ändert. Von Herrn Dr. O. BURKARD wurde folgender Spezialfall durchgerechnet:  $m_1 = 15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $m_2 = 14$  ( $\text{CH}_2$ ),  $m_3$  variabel;  $s_1 = s_2$ ;  $f_1 = f_2 = 4'45$ ,  $d = 0'25 \cdot 10^5$  Dyn/cm,  $\alpha = 109^\circ 28' 17''$  (Tetraederwinkel).

In Tabelle 1 sind die Frequenzen dieses Modells für einige Massen  $m_3$  angegeben. Rechnet man nun einerseits die Frequenzen des Zweimassenmodells  $\text{CH}_2 \cdot X$  (z. B.  $m_3 = 1$ ,  $\omega = 2852$ ,  $m_3 = \infty$ ,  $\omega = 736$ ), andererseits die Frequenz von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$  ( $\omega = 1024$ ), so erkennt man, daß für kleine Massen  $m_3$  die Frequenz  $\omega_1$  als  $\text{CH}_2 \cdot X$ -,  $\omega_2$  als  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$ -Frequenz anzusehen ist; für große Werte der Masse  $m_3$  tauschen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  in dieser Hinsicht ihre Rolle. Ein anschauliches Bild für diesen Übergang geben die Schwingungsformen dieser Frequenzen; man vergleiche etwa die Darstellung bei KOHLRAUSCH<sup>1)</sup>.

Statt der Schwingungsformen kann man auch angeben, wie sich die gesamte Schwingungsenergie auf die Valenzfederkräfte  $f_1, f_2$  und auf die winkelerhaltende Kraft  $d$  aufteilt. Die Berechnung dieser Potentialverteilung setzt die Kenntnis der Schwingungsform bereits voraus.

Tabelle 1. Frequenzen und Potentialverteilung des gewinkelten, unsymmetrischen Dreimassenmodells bei Variation der Endmasse  $m_3$ .

$m_3$	1	2	8	15	36	$\infty$
$\omega_1$	2853	2086	1250	1111	1068	1056
$v_{f_1}$	0	0'3	10'7	49'7	82'4	90'9
$v_{f_2}$	100	99'6	89'0	50'3	17'3	8'5
$v_d$	0	0'1	0'3	0	0'3	0'6
$\omega_2$	1035	1029	1004	949	841	731
$v_{f_1}$	94'9	96'9	87'0	48'5	16'0	6'3
$v_{f_2}$	0'1	0'2	9'8	46'7	77'0	82'9
$v_d$	5'0	2'9	3'2	4'8	7'0	10'9
$\omega_3$	711	547	363	317	274	225
$v_{f_1}$	5'1	2'0	1'1	0'8	0	3'0
$v_{f_2}$	0	0'2	1'4	2'9	5'7	8'6
$v_d$	94'8	97'8	97'5	96'4	94'3	88'4

<sup>1)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Ergänzungsband. Springer 1938.

In Tabelle 1 ist zu jeder durch die Frequenz bestimmten Schwingungsform die Potentialverteilung eingetragen. Nun ist eine Frequenz um so charakteristischer für eine Bindung, je größer der auf sie entfallende Teilbetrag des Gesamtpotentials ist. Daher liest man aus Tabelle 1 in Übereinstimmung mit dem früher Gefolgerten ab:

1. Die Frequenz  $\omega_1$  gehört für große Werte  $m_3$  zu einer  $CH_3 \cdot CH_2$ -, für kleine Werte  $m_3$  zu einer  $CH_2 \cdot X$ -Schwingung.

2. Die Frequenz  $\omega_2$  gehört für große Werte  $m_3$  zu einer  $CH_2 \cdot X$ -, für kleine Werte  $m_3$  zu einer  $CH_3 \cdot CH_2$ -Schwingung.

3. Die Frequenz  $\omega_3$  gehört für alle Werte  $m_3$  zu einer Deformationsschwingung. Für Massen  $m_3$  zwischen 11 und 36 ist es sinnlos, von einer  $CH_3 \cdot CH_2$ - oder  $CH_2 \cdot X$ -Frequenz zu sprechen.

#### IV. Anwendung der Theorie auf die Molekülspektren.

Falls die Atomdistanzen  $s_1$  und  $s_2$  bekannt sind, bleiben für das Modell  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$  noch vier unbekannte Größen, nämlich  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $d$  und  $\alpha$ . Da aus den drei durch das Experiment vorgegebenen Frequenzen nur drei Unbekannte ermittelt werden können, muß noch über eine Konstante irgendwie verfügt werden, und da ist es das Nächstliegende,  $\alpha$  gleich dem Tetraederwinkel ( $109^\circ 38' 17''$ ) zu setzen. Die Kernabstände  $s_1$  und  $s_2$  wurden aus den Atomradien nach PAULING und HUGGINS<sup>1)</sup> berechnet; die Werte für  $s_2$  sind aus der Tabelle 2 ersichtlich,  $s_1$  wurde mit  $1.54 \text{ \AA}$  vorgegeben.

Tabelle 2. Kraftkonstanten (in  $10^5 \text{ Dyn/cm}$ ), vorgegebene ( $s_2$ ) und berechnete ( $s'_2$ ) C-X-Kernabstände in Äthylderivaten.

	$f_1$	$f_2$	$d$	$s_2$	$s'_2$
$X=CH_3$	3.78	3.78	0.361	1.54	1.47
$NH_2^*$	3.55	4.23	0.472	1.48	1.44
$OH^*$	3.41	4.31	0.536	1.43	1.44
$SH$	3.77	2.23	0.401	1.81	1.82
$Cl$	3.77	2.22	0.434	1.74	1.82
$Br$	3.71	1.41	0.501	1.90	2.02
$SeH$	3.73	1.40	0.509	1.94	2.02
$J$	3.70	1.25	0.375	2.10	2.16

\*) Eine zweite Lösung für die Kraftkonstanten für Äthylamin ( $f_1=3.46$ ;  $f_2=4.35$ ;  $d=0.471$ ) und Äthylalkohol ( $f_1=3.25$ ;  $f_2=4.53$ ;  $d=0.534$ ) fügt sich in den Gang der  $f$ -Werte weniger gut ein.

<sup>1)</sup> L. PAULING und M. L. HUGGINS, zitiert nach H. A. STUART, Molekülstruktur. Springer 1934.



Die berechneten Modellkonstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zu den Substanzen mit  $X = Br, SeH, J$  sei bemerkt, daß die Frequenzgleichungen in diesen Fällen keine reellen Lösungen für  $f_1, f_2, d$  mehr liefern, doch kommt man mit den angegebenen Werten den vorgegebenen Frequenzen am nächsten. Die Kraftkonstanten der Tabelle 1 für  $X = OH, Cl, Br, J$  weichen von den schon von CROSS und VAN VLECK<sup>1)</sup> berechneten höchstens um 3%, doch ergeben sie, in die Frequenzgleichungen eingesetzt, zweifellos eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Frequenz. Die Güte der Übereinstimmung ist aus Tabelle 3 zu ersehen; daß sie im Falle des Propans geringer ist, rührt daher, daß von den drei Unbekannten ( $f, d, \alpha$ ), die dieses Modell infolge seiner höheren Symmetrie nur mehr enthält, bereits eine ( $\alpha$ ) festgelegt und so dem Problem ein stärkerer Zwang auferlegt wurde.

Tabelle 3.

Berechnete und beobachtete Frequenzen von Äthylderivaten  
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$ .

	$\omega_2$			$\omega_3$			$\omega_1$		
	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$	beob.	ber.	$\Delta\omega/\omega$
$C = CH_3$	867	893	+ 3'00	373	373	—	1053	1021	— 3'02
$NH_2$	893	893	—	416	417	+ 0'24	1047	1047	—
$OH$	879	878	— 0'11	433	433	—	1049	1050	+ 0'09
$SH$	657	657	—	332	332	—	968	968	—
$Cl$	656	656	—	335	335	—	968	968	—
$Br$	560	561	+ 0'18	292	289	— 1'05	960	960	—
$SeH$	558	563	+ 0'91	291	290	— 0'34	969	964	— 0'52
$J$	500	504	+ 0'80	262	253	— 3'43	951	954	+ 0'32

Die Kernabstände der letzten Spalte der Tabelle 2 wurden nach BADGER<sup>2)</sup> aus den  $C \cdot X$ -Bindekräften berechnet; für den  $C \cdot C$ -Abstand  $s_1$  ergab sich als Mittelwert 1'48 Å. Man könnte hier einwenden, daß diese Abstände ja schon zur Berechnung der Valenzfederkräfte verwendet wurden. Dazu genügt aber eine ungefähre Kenntnis von  $s_1, s_2$ , denn die Berechnung der Kraftkonstanten, und zwar besonders der Valenzfederkräfte ist verhältnismäßig wenig abhängig vom Quotienten  $s_1/s_2$ ; eine Änderung von  $s_1/s_2$  um 15% bewirkt nur eine Änderung von 1% in  $f_1$  und  $f_2$ ; so daß die nachträgliche Anwendung der BADGER-Relation gerechtfertigt erscheint.

<sup>1)</sup> P. C. CROSS und J. H. VAN VLECK, J. chem. Physics 1 (1933) 350.

<sup>2)</sup> R. M. BADGER, J. chem. Physics 2 (1934) 128; 3 (1935) 710.

### V. Diskussion der Ergebnisse.

Die Anwendung der Frequenzgleichungen eines als Valenzkraftsystems aufgefaßten gewinkelten unsymmetrischen Dreimassenmodelles zur Beschreibung der Kettenfrequenzen der Äthyllderivate  $(H_3C) \cdot (H_2C) \cdot X$  führt somit zu folgenden Ergebnissen:

Erstens: Für  $X = NH_2, OH, SH, Cl$  läßt sich das experimentell gefundene Kettenspektrum durch Anpassung der Molekülkonstanten  $f_1, f_2, d$  bei vorgegebenem  $a$  und ungefährender Kenntnis von  $s_1/s_2$  fast exakt wiedergeben. Dabei erhält man für  $X = NH_2$  und  $X = OH$  zwei Lösungen, von denen die in Tabelle 2 angegebene deshalb gewählt wurde, da die zugehörigen Kraftwerte sich besser in den Rahmen der sonstigen Erfahrungen einfügen; zu beachten ist dabei noch, daß hier eine unmittelbare Zuordnung der  $f$ -Werte zu den Bindungen nicht möglich ist, da es keine charakteristische Frequenz gibt und die Schwingungsenergie sich nahezu gleichartig auf die beiden Federn  $f_1$  und  $f_2$  verteilt.

Zweitens: Für  $X = CH_3$  (symmetrischer Fall mit verringerter Anpassungsfähigkeit der Rechnung) und für  $X = Br, SeH, J$  erhält man keine reellen Lösungen und kann die verfügbaren Molekülkonstanten nur mehr so wählen, daß man eine optimale (keine exakte) Beschreibung der Kettenspektren erhält (vgl. Tabelle 3).

Drittens: Weitere Unstimmigkeiten stellen sich ein, wenn man den physikalischen Inhalt der mit der Modellrechnung ermittelten Konstanten betrachtet. Vergleicht man, so wie dies in Tabelle 4 geschieht, die  $f$ -Werte der Bindung  $(H_3C) - X$  und  $(H_2C) - X$  in den Methyl- und Äthylderivaten, so ergeben sich die letzteren durchwegs beträchtlich kleiner; dementsprechend werden die Kernabstände größer und zwar, wenn man die BADGER-Relation verwendet, in dem in Tabelle 4 angegebenen Maße.

Tabelle 4. Federkräfte und Kernabstände in Methyl- und Äthylderivaten.

Bindung	Methyl		Äthyl	
	$f$	$s$	$f$	$s$
$C-C$	4.95	1.40	3.78	1.47
$C-N$	5.61	1.37	4.23	1.44
$C-O$	5.73	1.37	4.31	1.44
$C-S$	3.44	1.70	2.23	1.82
$C-Cl$	3.34	1.71	2.22	1.82
$C-Br$	2.76	1.83	1.41	2.02
$C-Se$	—	—	1.40	2.02
$C-J$	2.26	1.98	1.25	2.16

Der Umstand, daß die Rechnung in manchen Fällen eine exakte Beschreibung überhaupt nicht zuläßt, sowie das wenig plausible Ergebnis, daß die Eigenschaften der  $C \cdot X$ -Bindung sich beim Übergang vom Methyl- zum Äthylderivat so stark ändern sollen, weisen auf Unzulänglichkeiten des zugrunde gelegten Modelles hin. Man könnte etwa an folgende Mängel denken:

1. Die Vernachlässigung der Wirkung von Anharmonizität und zwischenmolekularen Kräften: Da aber bei den Methyl- und Äthylderivaten am flüssigen Zustand beobachtet und bei der rechnerischen Behandlung in beiden Fällen die gleiche Vernachlässigung getroffen wurde, müßte es der Unterschied in obigen Wirkungen sein, der so starke Effekte erzielt; und dies ist kaum anzunehmen.

2. Die Vernachlässigung einer vielleicht vorhandenen Kantenkraft zwischen  $m_1$  und  $m_3$  im Äthylderivat: Jedoch zeigt sich, daß die Einführung solcher Kantenkräfte von plausibler Größe sich vorwiegend auf den Wert der Deformationskonstante  $d$  auswirkt; auch müssen solche Kräfte doch in erster Linie eine Deformation des Moleküles (Änderungen von  $\angle \alpha$ ) und nur in untergeordnetem Maße eine Änderung im Abstand der entlang der Valenzrichtung so fest gebundenen Kerne hervorrufen.

3. Die Vernachlässigung einer Abweichung vom Tetraederwinkel (vgl. Nr. 2): Die Durchrechnung des Problems unter Variation des Valenzwinkels innerhalb der Grenzen  $\pm 20^\circ$  ergibt jedoch wieder, daß hiervon fast ausschließlich der Wert für die Deformationskonstante  $d$  betroffen wird.

4. Die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Ketten- und  $CH$ -Schwingungen: In Mitteilung 84 wurde für den Fall der Methylderivate gezeigt, daß sich diese Vernachlässigung so auswirkt, wie wenn im „Zweimassenproblem“ ( $H_3C$ ) $\cdot X$  die Gruppe  $CH_3$  eine größere Masse als  $12 + 3 = 15$  hätte; würde man dementsprechend den beiden Gruppen  $CH_3$  und  $CH_2$  des Äthylderivates größere Massen als 15 und 14 zuteilen, so würde man in der Tat auch größere Werte für die Federkräfte und daher kleinere für die  $CX$ -Abstände erhalten. Quantitativ läßt sich dieser Effekt nicht direkt erfassen, da man dazu nicht ein unsymmetrisches Dreimassen- sondern ein Achtmassenmodell zugrunde legen müßte und selbst im günstigsten Fall mit Frequenzgleichungen vom 6. Grad in  $\omega^2$  zu rechnen hätte. Immerhin möchte man glauben, daß auch diese Vernachlässigung nicht zur Erklärung der Unstimmigkeiten hinreicht; denn sie bewirkt, mindestens

in den Methylderivaten, Fehler von 10 bis 15 %, während die  $f$ -Unterschiede in Tabelle 4 zwischen 25 und 50 % betragen.

5. Endlich wäre es möglich, daß im Methylderivat die  $f$ -Werte zu groß, die  $s$ -Werte zu klein sind. Dafür spricht, daß aus Elektronen- bzw. Röntgenbeugungsversuchen für  $s$  die Werte  $s'$  angegeben werden, während in Mitteilung 84 die kleineren Werte  $s''$  (vgl. Tabelle 4) errechnet wurden:

	$C - C$	$C - N$	$C - O$	$C - Cl$	$C - Br$	$C - J$
$s'$	1·54	1·48	1·44	1·77	1·91	2·28
$s''$	1·40	1·37	1·37	1·71	1·83	1·98
$s'''$	—	—	—	1·66	1·88	2·07

Dagegen spricht hinwiederum, daß SUTHERLAND<sup>1)</sup> aus Ultrarotmessungen die Werte  $s'''$  ableitet, die sich denen von  $s''$  im allgemeinen besser anschließen als denen von  $s'$ . Entstehen könnte eine Überschätzung von  $f(C \cdot X)$  z. B. dadurch, daß im Methylderivat ein Teil der Schwingungsenergie in der Beanspruchung von Kantenkräften steckt, die zwischen  $X$  und den drei  $H$ -Atomen wirksam sind und nicht berücksichtigt wurden.

Die systematische Durchrechnung verschiedener Modelle von Valenzkraftsystemen soll fortgesetzt werden, um zu versuchen, Anhaltspunkte zur Aufstellung des „rationellen Modelles“ (KOHLEAUSCH<sup>2)</sup>, S. 59) zu gewinnen.

### Anhang.

1. Äthylalkohol  $C_2H_5OH$ . Der käufliche Äthylalkohol (97 bis 98 %) wurde 12 Stunden mit  $CaO$  stehen gelassen, weiter 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, abdestilliert und zweimal mit langer Kolonne destilliert. Kp.  $78\cdot3^\circ$  (Lit. Kp.  $78\cdot3^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2387, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2388, m. F.,  $t=18$ ; Pl. 2389, o. F.,  $t=12$ ; Ugd m., Sp m. bis st.

$\Delta\nu=428$  (d 1) ( $k, e, \pm c, a$ ); 878 (6) ( $k, g, f, e, c$ ); 1046 (3) ( $k, f, e$ ); 1095 (b 2) ( $k, e$ ); 1274 (1) ( $k, e$ ); 1452 (b 3) ( $k, e$ ); 1483 (0) ( $k, e$ ); 2710 (0) ( $k$ ); 2874 (b 6) ( $k, e$ ); 2927 (6) ( $g, k, i, e$ ); 2972 (5) ( $g, p, o, k, i, e$ ); Band 3390 (1) ( $g$ ).

2. Äthylmercaptan  $C_2H_5SH$ . Das käufliche Präparat (Kahlbaum) wurde dreimal bei herrschendem Druck destilliert. Kp.  $36\cdot5^\circ$  bis  $37\cdot0^\circ$  (Lit. Kp.  $36^\circ$  bis  $37^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2379, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2380, o. F.,  $t=9$ . Ugd m. st., Sp st.

$\Delta\nu=332$  (3) ( $\pm e, c$ ); 440 (1) ( $e, c$ ); 656 (8) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 735 (1) ( $k, e$ ); 838 (1) ( $e$ ); 866 (1) ( $k, e$ ); 973 (3) ( $k, e$ ); 1046 (2) ( $k, e$ ); 1094 (2) ( $k, e$ ); 1266 (2) ( $k, e$ ); 1374 (1) ( $e$ ); 1446 (b 4) ( $k, e$ ); 2569 (b 8) ( $g, p, k, i, e$ ); 2863 (b 1) ( $k$ ); 2928 (b 4) ( $g, o, k, i, e$ ); 2966 (2) ( $g, k, e$ ).

<sup>1)</sup> G. B. B. M. SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) Nr. 202, Part 2.

<sup>2)</sup> K. W. F. KOHLAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Ergänzungsband. Springer 1938.

3. Äthylchlorid  $C_2H_5Cl$ . Das käufliche Äthylchlorid (Kahlbaum) wurde viermal destilliert. Kp. etwa  $12^\circ$  (Lit. Kp.  $13^\circ$ ). Aufnahmen: Pl. Nr. 2426, m. F.,  $t=16$ ; Pl. 2427, o. F.,  $t=11$ . *Ugd* m. st., *Sp* st.

$\Delta\nu = 335$  (3) ( $f, \perp e, c$ ); 656 (b 9) ( $k, i, f, \perp e, c$ ); 969 (2) ( $k, e$ ); 1071 (2) ( $k, i, e$ ); 238 (0) ( $e$ ); 1286 (0) ( $e$ ); 1445 (b 2) ( $k, e$ ); 2876 (2 bis 3) ( $k$ ); 2933 (4) ( $g, o, k, i, e$ ); 964 (b 4) ( $q, p, k, i, e$ ).

4. Äthyljodid  $C_2H_5J$ . Die Substanz (Merck) wurde mit  $CaCl_2$  getrocknet und zweimal über Kolonne destilliert. Während der Aufnahme wurde die Substanz alle 15 Minuten gewechselt und das braungewordene Äthyljodid nach Schütteln mit Quecksilber und Filtrieren durch Blaubandfilter wieder der Aufnahme zugeführt. Kp.  $71.8^\circ$  bis  $72.2^\circ$  (Lit. Kp.  $72^\circ$ ). Aufnahmen Pl. Nr. 2422, m. F.,  $t=14$ ; 423, o. F.,  $t=9$ . *Ugd* s., *Sp* st. Das zur Aufnahme mit einer von PAI<sup>1)</sup> angegebenen Kreislaufapparatur verwendete Äthyljodid (Kahlbaum und Merck) wurde mit  $CaCl_2$  getrocknet und zweimal über Kolonne destilliert. Aufnahme: Pl. Nr. 2450, o. F.,  $t=9$ . *Ugd* —, *Sp* s.st.

$\Delta\nu = 263$  (6) ( $+k, i, \perp f, \perp e, c, -\perp a$ ); 498 (14) ( $k, i, g, \perp f, +e, c, b, \perp a$ ); 949 (1 bis 2) ( $k, e$ ); 1049 (1) ( $k, e$ ); 1199 (6) ( $k, i, g, f, e, c$ ); 1372 (1) ( $e$ ); 1436 (d 2) ( $k, e$ ); 1859 (1 bis 2) ( $k, e$ ); 2914 (5) ( $q, k, i, e$ ); 2967 (3) ( $q, k, i, e$ ); 3008 ( $1/2$ ) ( $q, k$ ).

<sup>1)</sup> N. G. PAI, Indian J. Physics 7 (1933) 519.

## Über die Natur einer zum Nachweis von Schwefelverbindungen geeigneten Leuchterscheinung.

Von

Erich Schröer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 38.)

Die Erklärung für einen früher beschriebenen<sup>1)</sup> Nachweis von Schwefel und Schwefelverbindungen, der in einem blauen Leuchten des Kernes einer Wasserstoff-Flamme besteht, sobald ihr Schwefel oder gasförmige Schwefelverbindungen beigemischt werden, wird im wesentlichen in einem Rekombinationsvorgang der Wasserstoffatome an  $S_2$ -Molekülen gefunden, deren Anregungsenergie gerade mit der Rekombinationswärme der  $H$ -Atome in Resonanz steht.

Kürzlich<sup>1)</sup> beschrieb ich einen empfindlichen Nachweis für Schwefel und Schwefelverbindungen, der in einer charakteristischen, blauen Färbung des Kernes einer Wasserstoff-Flamme besteht, und der diese Leuchterscheinung dadurch erteilt wird, daß ihr kleine Mengen gasförmiger Schwefelverbindungen beigemischt werden. Dieser Nachweis ist dadurch einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, daß Schwefel in elementarer Form oder irgendeinem, auch organischem Bindungszustand durch naszierenden Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Natürlich können auch hydrierende Kontakte hierzu Anwendung finden, wie sie wohlbekannt sind und bereits Verwendung finden<sup>2)</sup>.

Die Prüfung einer Substanz auf Schwefel bzw. Schwefelverbindungen nach dem neuen Verfahren kann einfach nach Art einer MARSHSchen Arsenprobe angestellt werden. Man bringt hierzu die zu prüfende Substanz und eine Zinkgranale in ein Reagensglas, versetzt mit einigen Kubikzentimetern 20% iger Salzsäure, so daß die Wasserstoffentwicklung lebhaft ist. Man setzt wie üblich einen Stopfen mit einem Röhrchen mit ausgezogener Spitze auf und entzündet den Wasserstoff, sobald Knallgasfreiheit erreicht ist. Bei größeren Mengen Schwefel beobachtet man eine cyanblaue Färbung des Flammenkernes, bei kleineren Mengen läßt man das Wasserstoff-Flämmchen gegen eine weiße Porzellanschale oder ähnliches schlagen; sobald man die Schale etwas auf die Flamme herabdrückt, beobachtet man einen blau leuchtenden Kreis bzw. Kreisring an dem Porzellan. Bei sehr

<sup>1)</sup> Mikrochemie 22 (1937) 338 und Anmeldung zum D.R.P. vom 22. Juni 1937.

<sup>2)</sup> H. TER MEULEN und J. HESLINGA, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. 1927. S. 29.



kleinen Mengen erfolgt die Beobachtung in dunkler Zimmerecke oder überhaupt im Dunkeln.

Zur Demonstration der Empfindlichkeit sei angegeben, daß beispielsweise 0.1  $\gamma$  Thiosulfat, 0.03  $\gamma$  Thiophen, 10  $\gamma$  elementarer Schwefel, der Sulfatgehalt eines Leitungswassertropfens ( $= 0.1 \gamma SO_4^{''}$ ) genügen, um noch sicheren, positiven Ausfall der Reaktion hervorzurufen, daß ferner von Gasen noch 0.02  $\gamma SO_2$  in 200 cm<sup>3</sup> Luft nachweisbar sind.

Der Nachweis ist dabei ziemlich frei von Störungen. Empfindlich stört Selen, weniger schon Tellur; Zinn gibt eine ähnliche Erscheinung, jedoch ein etwas anderes Blau, das indessen für einen wenig Geübten von der Erscheinung des Schwefels schwierig zu unterscheiden sein mag. Arsen und Antimon stören nur den Nachweis kleiner Mengen Schwefel, weil die schwarzen Metallbeschläge die Erkennbarkeit der Flammenfärbung erschweren. Dagegen wirken größere Mengen flüchtiger, organischer Verbindungen, wie Benzol dadurch störend, daß sie mit rußender Flamme brennen.

In der vorläufigen Mitteilung war eine Aufklärung für die Leuchterscheinung in Aussicht gestellt worden. Die spektroskopische Untersuchung<sup>1)</sup>, die mit einem HILGER-Quarzspektrographen (Dispersion bei 4400 Å etwa 46 Å/mm, bei 3000 Å etwa 22 Å/mm) durchgeführt wurde, ergab bei einer Aufnahme des sichtbar leuchtenden Teiles der Flamme mit einer Expositionszeit von 3 Stunden ein gut vermeßbares Bandenspektrum von 22321 cm<sup>-1</sup> bis 31085 cm<sup>-1</sup>. Es stimmte vollständig überein mit dem Emissionsspektrum des S<sub>2</sub>, das A. FOWLER und W. M. VAIDJA<sup>2)</sup> veröffentlicht haben. Die von ihnen und für das längerwellige Spektrum von W. E. CURTIS und S. TOLANSKY<sup>3)</sup> beobachteten schwachen, doppelten Kanten einiger Banden (24048, 24710, 25379, 26053, 26730, 27426 cm<sup>-1</sup>) waren hier recht kräftig ausgebildet und noch bei den Banden 27184, 27426, 28115, 28559, 28814 cm<sup>-1</sup> schwach angedeutet<sup>4)</sup>.

Außer den Schwefelbanden war auf der Aufnahme die erste OH-Bande sehr intensiv, die zweite schwächer zu sehen. Aufnahmen

<sup>1)</sup> Hierbei erfreute ich mich der Unterstützung durch Herrn Dr. H.-O. JÜNGER, dem ich auch an dieser Stelle dafür danken möchte. <sup>2)</sup> A. FOWLER und W. M. VAIDJA, Proc. Roy. Soc. London (A) 132 (1931) 310. <sup>3)</sup> W. E. CURTIS und S. TOLANSKY, Proc. Univ. Durham 8 (1931) 323. <sup>4)</sup> Um Gitteraufnahmen, die jedoch nichts wesentlich anderes ergeben haben, hat sich Frl. Dr. A. DINGLINGER bemüht, der auch an dieser Stelle für ihre Mitarbeit gedankt sei.

anderer Flammteile brachten nichts Neues mehr; es wurde besonders nach  $SO$ -Banden gefahndet, es konnten aber keine entdeckt werden.

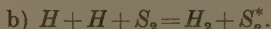
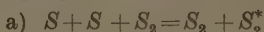
Das Emissionsspektrum wird daher ausschließlich durch ein  $S_2$ -Molekül im  $^3\Sigma$ -Zustand gegeben.

Man kommt zum gleichen Ergebnis, ob man der Flamme Schwefelwasserstoff beimengt oder den Wasserstoff über Schwefel von bestimmter, ziemlich niedriger Temperatur streichen läßt. Im zweiten Fall erfolgt aus den Elementen die Schwefelwasserstoffbildung, die ohne Schwierigkeiten vonstatten geht; auch mag etwas Schwefel dampfförmig überführt werden.

Um die Frage zu klären, ob der Schwefelwasserstoff etwa schrittweise abgebaut wird und eine Zwischenstufe etwa in Gestalt eines  $SH$ -Radikals erreicht wird, wurde die Flamme noch in Absorption photographiert. Hierzu wurde sie mit einem geeigneten Quarzbrenner auf eine Länge von 200 mm ausgezogen und das Licht einer Wasserstofflampe als kontinuierliche Lichtquelle verwandt. In Expositionszeiten von etwa 20 Minuten ergab sich ein Bandenspektrum in Absorption, das von 33 050 bis 38 554  $\text{cm}^{-1}$  reichte und wiederum dem  $S_2\ ^3\Sigma$  zugehörte; auch dieses Spektrum stimmt gut mit dem von FOWLER angegebenen überein. Es ist im Kern der Flamme am intensivsten und wird nach außen hin immer schwächer. Ein Kontinuum wurde auch hier nicht beobachtet.

Somit tritt auch in Absorption nichts anderes als in Emission auf.

Das Leuchten wird am leichtesten als eine auf den beiden folgenden Rekombinationsvorgängen beruhende Emission verstanden:



Beide Vorgänge sind mit etwa  $\pm 0$  cal begabt, d. h. die Atomrekombinationen sind mit der Anregung des  $S_2$  in „Resonanz“. (Die  $S_2$ -Molekülbildung muß auch im Dreierstoß erfolgen, da  $S_2$  kein merkliches Dipolmoment besitzt.)

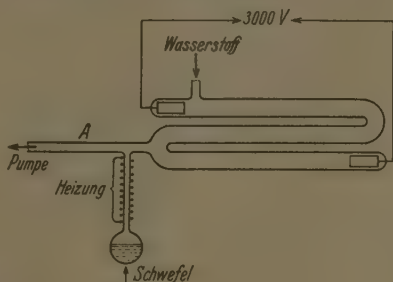
Man ist zunächst geneigt, anzunehmen, daß die für Vorgang a) erforderlichen  $S$ -Atome der thermischen Dissoziation entstammen; allein, die Temperatur des Flammenkernes erscheint für Mengen, die ins Gewicht fallen können, zu gering (Dissoziationsgrad  $\alpha$  bei  $T = 800^\circ = 0{,}8\%$ ). Es ist näherliegend, sie als ein intermediäres Produkt der  $H_2S$ -Verbrennung oder der  $S_2$ -Hydrierung anzusehen. Dann bestehen folgende Möglichkeiten:

	Reaktionswärme, gerechnet mit Bildungswärme $SH =$	
	87·5 kcal	100 kcal
1. $H_2S + O = SH + OH$	+ 8·2	+ 20·7
1a. $SH + O = S + OH$	+ 16·7	+ 4·2
1b. $SH + OH = S + H_2O$	+ 26·9	+ 14·4
2. $H_2S + OH = SH + H_2O$	+ 18·4	+ 30·9
3. $H_2S + O_2 = SO + H_2O$	+ 34·1	
4. $H_2S + O_2 = S + 2 OH$	- 89·1	
5. $H_2S + O_2 = SH + HO_2$	?	
6. $S_2 + H_2 = 2 SH$	- 20·4	- 5·4
7. $SH + H_2 = H_2S + H$	- 6·8	- 19·3
8. $S_2 + H = HS + S$	- 15·1	- 2·6

Vorgang 4, der ohne Zwischenprodukt zum  $S$ -Atom führt, erscheint zu stark endotherm; Vorgang 3 führt nicht zum  $S$ , sondern zum  $SO$ ; dieses wurde jedoch nicht gesehen. Somit bleiben nur Vorgänge, die über  $SH$  führen. Daß  $SH$  trotzdem nicht gesehen wurde, mag an der sicherlich sehr geringen Konzentration liegen. Denn, wenn man es näher bedenkt, wird der Grund, daß das  $S_2$ -Spektrum doch recht intensiv hervortritt, darin liegen, daß für seine Entstehung außer Vorgang a) auch b) in Frage kommt, und wie es scheint, in viel höherem Maße. Es ergibt sich somit die Lage, daß das Leuchten eigentlich von den Wasserstoffatomen hervorgerufen wird, die fortwährend an den  $S_2$ -Molekülen rekombinieren; dadurch wird die große Empfindlichkeit der Reaktion verständlich.

Diese letzte Frage ist noch einer direkten Prüfung unterzogen worden. Hierzu wurden Wasserstoffatome in üblicher Weise nach WOOD erzeugt und diese, wie die schematische Abbildung zeigt, mit  $S_2$ -Molekülen zusammengebracht. Der Wasserstoff wird zur Überführung der Atome hierbei fortwährend geströmt oder umgepumpt.

Es wurde erwartet, daß im Rohr  $A$  ein Leuchten auf Grund des Vorganges b) auftreten würde. Diese Erwartung hat sich nicht ganz erfüllt. Die Wasserstoffatome gelangten nämlich nur etwa



bis zur Mündung des Ansatzrohres für den Schwefel. Bis hierhin und in dem Ansatzrohr selbst zeigte sich das bläuliche Leuchten; dieses war von der Temperatur und dem Schwefeldampfdruck sehr abhängig; hohe Temperatur des Ansatzrohres (starke Heizung) erzeugte es, höherer Schwefeldruck brachte es zum Verlöschen. Beides ist erklärlich, bei niederen Temperaturen sind keine  $S_2$ -Moleküle vorhanden, bei hohen Drucken vermögen die  $H$ -Atome nicht weit in den Schwefeldampf hineinzudiffundieren.

Bemerkenswerter als diese waren die Erscheinungen im Wasserstoffentladungsrohr. Durch Diffusion gelangt Schwefeldampf in das Rohr und zwar vorwiegend in das unterste Drittel; sofort tritt in diesem das  $S_2$ -Spektrum auf und eine Verstärkung der Wasserstoffatomlinien, nach subjektivem Vergleich mit dem obersten,  $S$ -freien Drittel, auf mindestens das fünffache. Es findet also eine gesteigerte Wasserstoffatomerzeugung statt, wofür Vorgang 7, besonders aber die Umkehrung des Vorganges b) in Frage kommen mag.

Es wurde weiterhin noch bemerkt, daß bei niedrigen Wasserstoffdrucken der Wasserstoff sehr schnell chemisch verzehrt wird, wenn er nicht nachgeliefert wird, so daß die Entladung binnen kurzem erlischt; bei höheren Drucken ist hingegen eine merkliche Druckabnahme durch Aufzehrung nicht zu vermerken. Bei niederen Drucken sind also aktive Produkte vorhanden, die eine Kettenreaktion in Gang halten können; bei höheren Drucken müssen diese vornehmlich wohl wieder der Desaktivierung verfallen. Das Produkt der chemischen Umsetzung ist im Endeffekt Schwefelwasserstoff.

Das Studium der Kettenreaktion, sowie die Frage der Existenz des  $SH$ -Radikals, soll, weil es außerhalb der hier gestellten Aufgabe liegt, erst späterhin bearbeitet werden.

Berlin. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Juli 1938.

# Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. III<sup>1)</sup>.

Von

Carl Wagner und Karl Grünewald.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 38.)

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Zink zu Zinkoxyd ist innerhalb unvermeidlicher Fehlergrenzen nicht merklich abhängig vom Sauerstoffdruck, da das Diffusionsgefälle innerhalb der  $ZnO$ -Phase im wesentlichen durch den Zinküberschuß an der Phasengrenze  $Zn/ZnO$  bestimmt ist, während der Zinküberschuß an der Phasengrenze  $ZnO/Gas$  praktisch gleich Null ist und Änderungen mit dem Sauerstoffdruck nicht merklich ins Gewicht fallen.

2. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Kupfer zu Kupferoxydul und von Nickel zu Nickeloxyd wächst mit steigendem Sauerstoffdruck, da das Diffusionsgefälle in der  $Cu_2O$ - bzw.  $NiO$ -Phase wesentlich durch den Sauerstoffüberschuß = Metallunterschluß an der Phasengrenze Oxyd/Gas bestimmt wird.

3. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Kupfer zu Kupferoxydul wird bei größeren  $Cu_2O$ -Schichtdicken ausschließlich durch die Diffusion von  $Cu^+$ -Ionen und Elektronen innerhalb der  $Cu_2O$ -Phase bestimmt. Die beobachtete Geschwindigkeit stimmt mit berechneten Werten aus elektrischer Leitfähigkeit und  $Cu^+$ -Überführungszahl in der  $Cu_2O$ -Phase überein.

4. Bei kleinen  $Cu_2O$ - bzw.  $NiO$ -Schichtdicken wird die Oxydation von  $Cu$  bzw.  $Ni$  überwiegend durch die Geschwindigkeiten von Phasengrenzreaktionen bestimmt. Es wird eine graphische Methode angegeben, um die Geschwindigkeiten von Phasengrenzreaktionen und Diffusionsvorgängen einzeln zu ermitteln.

5. Bei der Oxydation von Kupfer mit kleinen Sauerstoffdrücken scheint im Anfangsstadium auch die Bildung von  $Cu_2O$ -Keimen mit zeitbestimmend.

6. Die Oxydation von Nickel- Gold-Legierungen erfolgt teilweise wesentlich rascher als von reinem Nickel. Es muß angenommen werden, daß die Zunderschichten auf  $Ni-Au$ -Legierungen nicht völlig dicht sind, so daß teilweise auch eine Diffusion von  $O_2$ -Molekülen durch Poren erfolgt.

## 1. Problemstellung.

Beim Erhitzen von Schwermetallen in oxydierender Atmosphäre bildet sich eine praktisch porenfreie Oxydschicht. In früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß die Diffusion in dieser Schicht als eine Wanderung von Ionen und Elektronen gedeutet werden kann. Auf Grund dieser Vorstellungen wurden Formeln zur quantitativen Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeit abgeleitet. Aufgabe der

<sup>1)</sup> Mitteilung I: C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25. Mitteilung II: C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447.      <sup>2)</sup> C. WAGNER, loc. cit.

vorliegenden Arbeit soll sein, die Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck zu untersuchen und mit den früher gegebenen Voraussagen zu vergleichen. Weiterhin werden Aussagen über die Oxydationsgeschwindigkeit von Legierungen geprüft.

## 2. Qualitative Voraussagen der Theorie.

Für die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck gelten folgende qualitative Gesichtspunkte.

### a) Oxydation von Zink.

Aus der Abnahme der Elektronenleitfähigkeit mit wachsendem Sauerstoffdruck ist zu schließen, daß Zinkoxyd bei endlichen Sauerstoffdrucken stets einen kleinen Überschuß an Zink, und zwar mindestens teilweise in Form von überschüssigen Zinkionen und quasi

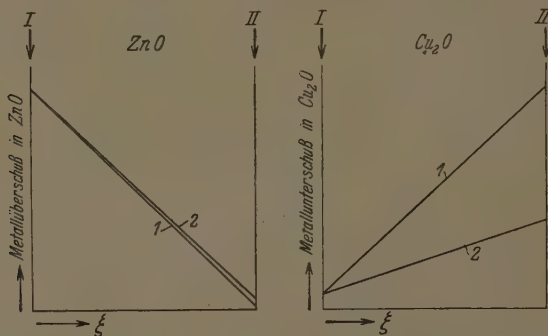


Fig. 1. Schematische Darstellung des Konzentrationsgefälles in  $ZnO$  und  $Cu_2O$  bei verschiedenen Sauerstoffdrucken.  $\xi$  Ortskoordinate; I Grenzfläche Metall/Oxyd; II Grenzfläche Oxyd/Gas.

$ZnO$ : Kurve 1:  $p_{O_2} = 1$  Atm.; Kurve 2:  $p_{O_2} = 0.01$  Atm.;

$Cu_2O$ : Kurve 1:  $p_{O_2} = 0.1$  Atm.; Kurve 2:  $p_{O_2} = 0.001$  Atm.

freien Elektronen, enthält<sup>1)</sup>. Dieser Zinküberschuß ist um so geringer, je größer der äußere Sauerstoffdruck ist; am größten ist der Zinküberschuß in Zinkoxyd, das mit metallischem Zink als Nachbarphase im Gleichgewicht ist. Daraus ergibt sich qualitativ die graphische Darstellung in Fig. 1a. An der Phasengrenze Oxyd|Gas ist bei allen

<sup>1)</sup> H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. Vgl. ferner F. SKAUPY, Z. Physik **1** (1920) 259. M. KRÖGER, Grenzflächenkatalyse. Leipzig 1933. O. FRITSCH, Ann. Physik (5) **22** (1935) 375.



Sauerstoffdrucken zwischen 0.01 und 1 Atm. der Zinküberschuß sehr klein gegenüber dem Zinküberschuß an der Phasengrenze Metall Oxyd, wie aus den vorerwähnten Leitfähigkeitsmessungen zu schließen ist. Somit bedingt eine Änderung des äußeren Sauerstoffdruckes in dem angegebenen Bereich keine wesentliche Änderung des Konzentrationsgefälles, das für die Diffusion bestimmend ist; d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit soll praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck sein.

### b) Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul.

Die Kupferoxydulphase ( $Cu_2O$ ) zeigt umgekehrt einen Mindergehalt an Metall = Sauerstoffüberschuß (z. B. 0.11% bei 1000° C und 30 mm Hg Sauerstoffdruck)<sup>1)</sup>. Je höher der Sauerstoffdruck, desto größer ist auch der Sauerstoffüberschuß der  $Cu_2O$ -Phase. Wenn ausschließlich  $Cu_2O$ -Phase entsteht (äußerer Sauerstoffdruck kleiner als der Gleichgewichtsdruck über  $Cu_2O$ -Phase +  $CuO$ -Phase, 300 mm Hg bei 1000° C)<sup>2)</sup>, dann bedingt eine Erhöhung des äußeren Sauerstoffdruckes nach Fig. 1 b auch eine Erhöhung des Sauerstoffüberschusses an der Phasengrenze  $Cu_2O$  Gas, d. h. eine Vergrößerung des Konzentrationsgefälles und damit auch eine entsprechende Druckabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit. (Für die Oxydation von Ni zu NiO gelten gleiche Überlegungen.)

Versuche dieser Art sind besonders von W. FEITKNECHT<sup>3)</sup> ausgeführt worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst viel langsamer mit dem Druck an, als einer Proportionalität entsprechen würde. Eine genaue quantitative Auswertung ist allerdings nicht möglich, da bei den einzelnen Versuchen das parabolische Anlaufgesetz (vgl. Abschn. 3 und 4) nur näherungsweise erfüllt ist. N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH<sup>4)</sup> haben bei 800° C und bei Drucken unterhalb 1 mm Hg eine außerordentlich starke Druckabhängigkeit beobachtet; eine Druckänderung um etwa eine halbe Zehnerpotenz bewirkt eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 2 Zehnerpotenzen. Nach unseren Erfahrungen (vgl. Abschn. 6) dürfte bei diesen Versuchen die Diffusion nicht allein entscheidend ge-

<sup>1)</sup> C. WAGNER und H. HAMMEN, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 197. <sup>2)</sup> H. W. FOOTE und E. K. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 30 (1908) 1344. H. S. ROBERTS und F. H. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. 42 (1920) 2582; 43 (1921) 1061. <sup>3)</sup> W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. 35 (1929) 142. <sup>4)</sup> N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, J. Inst. Metals 29 (1923) 529.

wesen sein; wahrscheinlich haben Phasengrenzreaktionen und Keimbildung einen wesentlich bestimmenden Anteil gehabt.

Wenn der äußere Sauerstoffdruck den Gleichgewichtsdruck über den Phasen  $Cu_2O + CuO$  überschreitet und  $CuO$  in dünner Schicht mit entsteht, dann ist der Sauerstoffüberschuß in der  $Cu_2O$ -Schicht an der Phasengrenze  $Cu_2O$ ,  $CuO$  bei genügender Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion unabhängig vom äußeren Sauerstoffdruck vorgegeben, und damit wird auch die Oxydationsgeschwindigkeit im wesentlichen unabhängig vom Sauerstoffdruck, wie bereits N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH (loc. cit.), W. FEITKNECHT (loc. cit.) sowie K. W. FRÖHLICH<sup>1)</sup> gezeigt haben<sup>2)</sup>.

Der Kupferunterschluß der  $Cu_2O$ -Phase gegenüber der ganz-zahlig stöchiometrischen Zusammensetzung ist durch die Anwesenheit von  $Cu^+$ -Leerstellen und von Elektronendefektstellen bedingt<sup>3)</sup>. Bewegung von  $Cu^+$ -Ionen ist möglich durch Sprung von  $Cu^+$ -Ionen auf eine benachbarte  $Cu^+$ -Leerstelle. Elektronenbewegung ist möglich durch Sprung von Elektronen aus normalen Gitterbestandteilen auf eine benachbarte Elektronendefektstelle, in spezieller Deutung durch Elektronenaustausch zwischen  $Cu^+$ -Ionen und  $Cu^{2+}$ -Ionen, die gegenüber dem normalen Gitter ein Elektron zu wenig enthalten. Da zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität in jedem Volumteil  $Cu^+$ -Ionen und Elektronen gleich rasch diffundieren müssen, ist die Diffusion der wesentlich langsameren  $Cu^+$ -Ionen im wesentlichen zeitbestimmend. Wie früher gezeigt<sup>4)</sup>, ist die transportierte Stoffmenge  $d\tilde{n}/dt$  in Äqu./sec durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = 2 (B_{\square(Cu^+)} \cdot kT) \cdot q \cdot \frac{d[\square(Cu^+)]}{d\xi} \quad (1)$$

Hierin ist  $B_{\square(Cu^+)}$  die Beweglichkeit der  $Cu^+$ -Leerstellen (stationäre Geschwindigkeit in cm/sec für die Kraft von 1 dyn),  $k$  die BOLZMANNsche Konstante,  $T$  die Temperatur,  $q$  der Diffusionsquerschnitt,  $[\square(Cu^+)]$  die räumliche Konzentration der  $Cu^+$ -Leerstellen und  $\xi$  die Ortskoordinate. Das Produkt  $(B_{\square(Cu^+)} \cdot kT)$  ist zugleich der Selbstdiffusionskoeffizient der  $Cu^+$ -Leerstellen. Der Faktor 2 tritt auf, weil die Diffusion der langsameren  $Cu^+$ -Ionen durch das Diffusionspoten-

1) K. W. FRÖHLICH, Z. Metallkde 28 (1936) 368. 2) Zur Deutung vgl. auch K. FISCHBECK und F. SALZER, Metallwirtsch. 14 (1935) 733, 753. 3) Vgl. u. a. H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 212. C. WAGNER und H. HAMMEN, loc. cit. 4) C. WAGNER, loc. cit., Mitteilung II, Tabelle 1, Nr. 3.

ial von seiten der voraneilenden Elektronen beschleunigt wird, ganz entsprechend der Diffusion von  $H^+Cl^-$  in wässriger Lösung nach W. NERNST<sup>1)</sup>. Tatsächlich ist dieser Ansatz nur eine Näherung, da eine Lösung von  $Cu^+$ -Leerstellen und Elektronendefektstellen in  $Cu_2O$  gewisse Abweichungen von den Gesetzen ideal verdünnter Lösungen zeigt; vgl. C. WAGNER und H. HAMMEN, loc. cit., sowie Abschn. 6.

#### Quantitative Voraussagen der Theorie für die Oxydation von Kupfer.

Wenn die Diffusion praktisch allein die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, dann ist der Umsatz pro Zeiteinheit umgekehrt proportional der Dicke  $\Delta\xi$  der Oxydschicht, wie zuerst von G. TAMMANN<sup>2)</sup> sowie von N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH<sup>3)</sup> gezeigt wurde. Wir bezeichnen mit  $d\tilde{n}/dt$  den Stoffumsatz in Äquivalenten pro Zeiteinheit, mit  $q$  den Querschnitt und mit  $k$  die sogenannte kationelle Anlaufkonstante

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot k. \quad (2)$$

Die Anlaufkonstante  $k$  kann allgemein aus der Affinität und aus Ionen- und Elektronenleitfähigkeitswerten der Oxydschicht berechnet werden<sup>4)</sup>.

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N \cdot \epsilon} \cdot \int_{\mu_X^{(i)}}^{\mu_X^{(a)}} (n_1 + n_2) \cdot n_3 \cdot \kappa \cdot \frac{d\mu_X}{z_2}. \quad (3)$$

Hierin bedeutet  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $\epsilon$  die Elementarladung in absoluten e.s.E.,  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  die relativen Leitfähigkeitsanteile für Kationen (Index 1), Anionen (Index 2) und Elektronen (Index 3),  $\kappa$  die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Oxydschicht (in  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $z_2 = 2$  die Wertigkeit der Sauerstoffionen,  $\mu_X$  das chemische Potential des Sauerstoffes in Erg pro g-Atom, und zwar  $\mu_X^{(a)}$  an der Außenseite (Phasengrenze Oxydschicht Gas),  $\mu_X^{(i)}$  an der Innenseite (Phasengrenze Oxydschicht Metall). An Stelle des chemischen Potentials kann der Sauerstoffgleichgewichtsdruck  $p_{O_2}$  eingeführt werden. In differentieller Form gilt:

$$d\mu_X = \frac{1}{2} d\mu_{O_2} = \frac{1}{2} dRT \ln p_{O_2}. \quad (4)$$

1) W. NERNST, Z. physik. Chem. 2 (1888) 613. 2) G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. 111 (1920) 78. 3) N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, J. Inst. Metals 29 (1923) 529. 4) C. WAGNER, Mitteilung I (loc. cit.). Eine vereinigte Ableitung mit elektrischen Ersatzschaltbildern geben T. P. HOAR und L. E. PRICE, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 867.

Für die Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul ( $Cu_2O$ ) sind folgende spezielle Aussagen auf Grund der vorliegenden Experimente einzuführen:

1. Elektronenleitfähigkeit weitaus überwiegend ( $n_3 \approx 1$ ); Anionenleitfähigkeit zu vernachlässigen; Überföhrungszahl der Kationen  $n_1 = 5 \cdot 10^{-4}$  bei  $1000^\circ C$  unabhängig vom jeweiligen Sauerstoffüberschußgehalt bzw.  $p_{O_2}^1$ ).

2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  proportional der 7. Wurzel des Sauerstoffdruckes:

$$\kappa = \kappa(p_{O_2} = 1) \cdot \sqrt[7]{p_{O_2}} \quad (\text{mit } \nu = 7). \quad (5)$$

Hiermit folgt aus Gleichung (3):

$$k = \frac{300}{96500} \cdot \kappa(p_{O_2} = 1) \cdot n_1 \cdot \frac{\nu \cdot RT}{2 \cdot |z_2| \cdot N \cdot \epsilon} \cdot \left( \sqrt[7]{p_{O_2}^{(a)}} - \sqrt[7]{p_{O_2}^{(i)}} \right). \quad (6)$$

Hier ist  $p_{O_2}^{(i)}$  der Sauerstoffdruck an der inneren Phasengrenze  $Cu, Cu_2O$  (vgl. Abschn. 6) sowie  $p_{O_2}^{(a)}$  der äußere Sauerstoffdruck. Die Anlaufkonstante  $k$  für die Oxydation von  $Cu$  zu  $Cu_2O$  soll somit eine lineare Funktion der 7. Wurzel des äußeren Sauerstoffdruckes  $p_{O_2}^{(a)}$  sein.

#### 4. Formeln für die Auswertung von Anlaufversuchen bei langsam verlaufenden Phasengrenzreaktionen.

Als Maß der Oxydationsgeschwindigkeit wurde ebenso wie bei den Versuchen von N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH (loc. cit.) und von anderen Autoren die Massenzunahme  $\Delta m$  von vorgegebenen Metallproben benutzt.

Wenn allein die Diffusion zeitbestimmend ist, wie Gleichung (2) voraussetzt, soll die Massenzunahme pro Flächeneinheit  $\Delta m/q$  proportional mit der Quadratwurzel aus der Zeit wachsen (parabolisches Anlaufgesetz), oder es soll sein:

$$\frac{1}{t} \cdot \left( \frac{\Delta m}{q} \right)^2 = k''. \quad (7)$$

Die Konstante  $k''$  kann als „praktische Anlaufkonstante“ bezeichnet werden. Bei unseren Versuchen mit Kupfer und mit Nickel gilt dieses Gesetz nur nach verhältnismäßig langen Reaktionszeiten, während im Anfang Abweichungen auftreten, da auch die Phasengrenzreaktionen (Metall|Oxyd sowie Oxyd|Gas) mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, wie bereits K. FISCHBECK, L. NEUNDEUBEL und

<sup>1)</sup> J. GUNDERMANN und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 155.

F. SALZER<sup>1)</sup> sowie H. REINHOLD und H. SEIDEL<sup>2)</sup> an anderen Systemen gezeigt haben.

Im Grenzfall sehr dünner Schichten des Reaktionsproduktes sind die Phasengrenzreaktionen allein zeitbestimmend; die Geschwindigkeit (Massenzunahme pro Zeit- und Oberflächeneinheit) ist gleich einer Konstanten, die mit  $l''$  bezeichnet sei:

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{\Delta m}{q} = l'' \text{ für } \frac{\Delta m}{q} \rightarrow 0. \quad (8)$$

Wenn Phasengrenzreaktionen und Diffusion gleichzeitig zeitbestimmend sind, ist nach K. FISCHBECK<sup>3)</sup> ein Zeitgesetz folgender Form zu erwarten, das die Zeitgesetze (7) und (8) als Grenzfälle umfaßt:

$$\frac{\Delta m}{q} \cdot \frac{1}{l''} + \left( \frac{\Delta m}{q} \right)^2 \cdot \frac{1}{k''} = t. \quad (9)$$

Für die Ableitung dieser Formel ist folgender Gedankengang maßgebend. Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase hat im Gleichgewicht mit  $\text{Cu}$ -Metall einen ganz bestimmten  $\text{Cu}$ -Unterschub und ebenso im Gleichgewicht mit einer Gasphase von vorgegebenem Sauerstoffdruck. Diese Gleichgewichtswerte bestimmen das Konzentrationsgefälle, wenn der Umsatz pro Zeiteinheit verhältnismäßig klein ist. Bei großen Umsatzwerten pro Zeiteinheit (d. h. bei kleinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichtdicken) liegt an den Phasengrenzen kein Gleichgewicht mit den Nachbarphasen vor. Stattdessen erhalten wir stationäre (bzw. quasistationäre) Konzentrationen für den Kupferunterschub an den Phasengrenzen. Diese sind dadurch bestimmt, daß der Umsatz an der Phasengrenze  $\text{Cu} \text{--} \text{Cu}_2\text{O}$  gleich dem Diffusionsumsatz und ferner auch gleich dem Umsatz an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O} \text{--} \text{Gas}$  ist. Hierbei werden noch nachfolgende spezielle Annahmen eingeführt:

1. Die durch Diffusion transportierte Stoffmenge wird nach Gleichung (1) näherungsweise proportional dem Konzentrationsgefälle innerhalb der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht angesetzt.

2. Die Geschwindigkeit des Umsatzes an jeder der beiden Phasengrenzen wird proportional der Differenz zwischen Gleichgewichtskonzentration und stationärer Konzentration des Kupferunterschusses gesetzt. Dieser Ansatz ist für kleine Differenzen zwischen Gleichgewichtskonzentration und stationärer Konzentration eine

<sup>1)</sup> K. FISCHBECK, L. NEUNDEUBEL und F. SALZER, Z. Elektrochem. **40** (1934) 517. <sup>2)</sup> H. REINHOLD und H. SEIDEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 499. <sup>3)</sup> K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. **39** (1933) 316. Vgl. auch W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig 1937. S. 32.



brauchbare Näherung (= 1. Glied einer Reihenentwicklung), jedoch kaum allgemein gültig. Eine genauere Rechnung ist zur Zeit nicht möglich; vgl. hierzu auch die Versuchsergebnisse in Abschn. 6.

Für die praktische Auswertung von Messungen dividieren wir Gleichung (9) durch  $\Delta m/q$  und erhalten eine lineare Beziehung zwischen  $\frac{t}{\Delta m/q}$  und  $\Delta m/q$ :

$$\frac{t}{\Delta m/q} = \frac{1}{k''} \cdot (\Delta m/q) + \frac{1}{l''}. \quad (10)$$

Zur Ermittlung der Konstanten  $k''$  und  $l''$  werden die Beobachtungswerte  $\frac{t}{\Delta m/q}$  und  $\Delta m/q$  in einem rechtwinkligen Koordinatensystem gegeneinander aufgetragen. Dann sollen die einzelnen Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Hieraus folgt:

1. Die Steigung der Geraden ergibt den reziproken Wert der praktischen Anlaufkonstante  $k''$ . Die rationelle Anlaufkonstante  $k$  (Umsatz in Äquivalenten pro  $1 \text{ cm}^2$  und 1 sec für 1 cm Schichtdicke bei allein zeitbestimmender Diffusion) wird nach einer früher angegebenen Umrechnungsformel<sup>1)</sup> erhalten:

$$k = k'' \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\bar{v}}{\bar{A}_0}. \quad (11)$$

Hierin bedeutet  $\bar{v}$  das Volum von 1 Äquivalent Oxyd =  $1/2$  Mol  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw.  $1/2$  Mol  $\text{NiO}$  ( $= 11.7$  bzw.  $5.5 \text{ cm}^3$ ) und  $\bar{A}_0 = 8$  das Äquivalentgewicht des Sauerstoffes.

2. Der Schnittpunkt der Geraden nach Gleichung (10) mit der Ordinatenachse (d. h. Extrapolation auf  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichtdicke null) ergibt den reziproken Wert der Geschwindigkeitskonstante  $l''$  der reinen Phasengrenzreaktionen. Die entsprechende Konstante  $l$  für den Umsatz in Äquivalenten pro  $1 \text{ cm}^2$  und 1 sec bei allein bestimmenden Grenzflächenreaktionen ergibt sich aus  $l''$  durch Division mit dem Äquivalentgleichgewicht des Sauerstoffes:

$$l = \frac{1}{\bar{A}_0} \cdot l''. \quad (12)$$

## 5. Versuche über die Oxydation von Zink.

### a) Versuchsanordnung.

Zinkstäbe von 10 cm Länge und 0.6 cm Durchmesser wurden in langsam strömendem Sauerstoff bzw. in technischem Stickstoff ein (oder mehrere) Tage auf  $400^\circ \text{C}$  ( $\pm 5^\circ$ ) erhitzt. Als Maß der Oxydationsgeschwindigkeit wurde die Gewichtszunahme der abgekühlten

<sup>1)</sup> C. WAGNER, Mitteilung I (loc. cit.).



Proben benutzt. Sublimationsverluste durch Verflüchtigung von Zinkdampf wurden nicht beobachtet. Um eine möglichst definierte Oberfläche zu haben, wurden die einzelnen Zn-Stäbe mit feinstem Schmirgelpapier poliert. Für den einzelnen Versuch wurden je drei Stäbe benutzt, die an den Enden mit schmalen Ringen aus Quarzglasfäden ( $\approx 0.5$  mm Durchmesser) umgeben und in ein Quarzschiffchen eingelegt wurden. Nur ein ganz kleiner Teil der Zinkoberfläche war mit Quarz in Berührung, während der Hauptteil völlig frei lag.

### b) Versuchsergebnisse.

Trotz gleicher Versuchsbedingungen wurden stark schwankende Ergebnisse erhalten. Naturgemäß ist die genau gleichmäßige Vorbereitung der Oberfläche nicht unbedingt zu gewährleisten. Dazu kommen weitere Schwierigkeiten. Da Zinkoxydkristalle nicht regulär sind, haben wir je nach der Kristallorientierung zur Diffusionsrichtung verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten zu erwarten<sup>1)</sup>. Abweichungen von dem normalen Reaktionsverlauf müssen ferner eintreten, wenn zunächst instabile Zinkoxydmodifikationen entstehen<sup>2)</sup>, die während der weiteren Reaktion in stabilere Modifikationen übergehen. Hierdurch sind zwar mögliche Ursachen für Schwankungen der Versuchsergebnisse genannt; jedoch fehlt eine exakte Analyse der im einzelnen bestimmenden Umstände.

Tabelle 1. Oxydation von Zink zu Zinkoxyd bei 400° C.

Nr.	Gas	Versuchsdauer in Std.	Zinkoberfläche in cm <sup>2</sup>	Gewichtszunahme $\Delta m$ in g	Anlaufkonstante $k'' = (\Delta m/q)^2/t$ (g · cm <sup>-2</sup> ) <sup>2</sup> /h	
					Einzelwert	Mittelwert
1	O <sub>2</sub> (rein) $p_{O_2} = 1$ Atm.	24	57.5	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$0.50 \cdot 10^{-10}$	$0.72 \cdot 10^{-10}$
2		24	57.3	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$0.51 \cdot 10^{-10}$	
3		25	56.3	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$0.98 \cdot 10^{-10}$	
4		24	56.1	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$0.48 \cdot 10^{-10}$	
5		24	53.6	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$0.42 \cdot 10^{-10}$	
6		24	57.2	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$0.86 \cdot 10^{-10}$	
7		24	56.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-10}$	
8	N <sub>2</sub> mit 2.19% O <sub>2</sub> $p_{O_2} = 0.022$ Atm.	24	56.3	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$0.89 \cdot 10^{-10}$	$0.75 \cdot 10^{-10}$
9		24	56.3	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$0.26 \cdot 10^{-10}$	
10		47.5	54.4	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$0.82 \cdot 10^{-10}$	
11		24	56.7	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-10}$	
12		24	56.5	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$0.88 \cdot 10^{-10}$	
13		24	56.8	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$0.63 \cdot 10^{-10}$	

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Versuchsergebnisse an Bi und PbI<sub>2</sub> von W. SEITH (Z. Elektrochem. 39 (1933) 538). <sup>2)</sup> G. J. FINCH und A. G. QUARREL, Proc. phys. Soc. 46 (1934) 148.

Im Mittel erfolgt die Oxydation in reinem Sauerstoff und in technischem Stickstoff mit 2·19%  $O_2$  bei 1 Atm. Gesamtdruck und 400° C mit annähernd gleicher Geschwindigkeit (vgl. Tabelle 1), also innerhalb der erheblichen Fehlergrenzen unserer Versuche unabhängig vom Sauerstoffdruck, wie bereits in Abschnitt 2 qualitativ vorausgesagt. Zum Vergleich sei angeführt, daß für eine Änderung des Sauerstoffdruckes von  $p_{O_2}=1$  auf  $p_{O_2}=0\cdot02$  Atm. eine Leitfähigkeitsänderung im Verhältnis 1 : 2·7 gefunden wurde<sup>1)</sup>. Die hier angegebene Anlaufkonstante stimmt größenordnungsmäßig mit den Angaben von N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH (loc. cit.)

überein ( $k''=0\cdot88\cdot10^{-10}$  (g/cm<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h für 400° C und  $p_{O_2}=1$  Atm.).

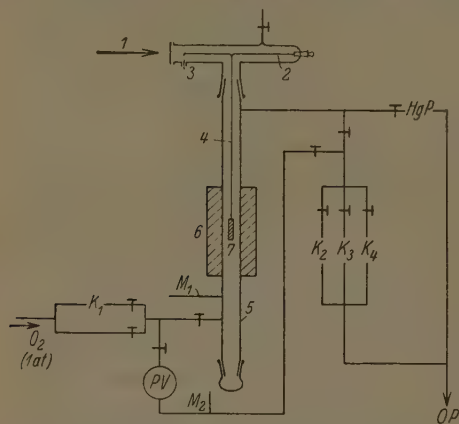


Fig. 2. Versuchsaufbau für die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von Metallfolien.

1 Mikroskop; 2 Quarzfaden; 3 Gegenmarke; 4 Pt-Draht; 5 Quarzrohr; 6 Ofen; 7 Metallprobe für den Oxydationsversuch;  $M_1$  und  $M_2$  Manometer;  $K_1$  Einlaßkapillare für  $O_2$ ;  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  Ausgangskapillaren;  $HgP$  Quecksilberpumpe;  $OP$  Ölpumpe;  $PV$  Puffervolum.

Gasweg:  $K_1 \rightarrow$  Ofen  $\rightarrow HgP$ ;  $p_{O_2}=0\cdot23$  mm Hg.

$K_1 \rightarrow$  Ofen  $\rightarrow K_2$ ;  $p_{O_2}=1\cdot70$  mm Hg.

$K_1 \rightarrow$  Ofen  $\rightarrow K_3$ ;  $p_{O_2}=11\cdot0$  mm Hg.

$K_1 \rightarrow$  Ofen  $\rightarrow K_4$ ;  $p_{O_2}=63\cdot0$  mm Hg.

## 6. Versuche über die Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul.

### a) Versuchsanordnung.

Für die Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul wurden Blechstreifen von etwa 0·3 mm Dicke, 5 mm Breite und 10 mm Länge benutzt. Die Probe war an einem waagerecht eingespannten Quarzfaden aufgehängt<sup>2)</sup>, dessen Durchbiegung mit einem Mikroskop beobachtet wurde und unmittelbar die Massenzunahme während der Oxydation anzeigte<sup>2)</sup>. Ofen und Kapillarsystem zur Einstellung bestimmter Sauerstoffdrucke bei

1) H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, loc. cit. 2) E. SALVIONI, Nuovo Cimento (5) 3 (1905) 386. J. GIESEN, Ann. Physik (4) 10 (1903) 830. M. VOLMER, Diss. Leipzig 1910. OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. 5. Aufl. Leipzig 1931. S. 95.

stationärer Strömung zeigt Fig. 2. Während des Anheizens des Ofens war das Quarzrohr 5 evakuiert. Kleine Drücke ( $p_{O_2} = 0.23$  und  $1.70$  mm Hg) wurden einfach durch Öffnen und Schließen der entsprechenden Hähne vor  $K_1$  bzw. HgP oder  $K_2$  genügend rasch eingestellt. Bei größeren Drücken ( $p_{O_2} = 11$  und  $63$  mm Hg) wurde die Sauerstoffströmung zunächst über das Puffervolum  $PV$  geleitet und nach Einstellung des stationären Zustandes auf das Quarzrohr mit Probe umgeschaltet. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug  $3.5 \cdot 10^{-6}$  Mol  $O_2$ /sec  $= 14 \cdot 10^{-6}$  Äqu.  $O_2$ /sec, also genügend groß gegenüber der Oxydationsgeschwindigkeit, besonders mit Berücksichtigung der Pufferung durch den jeweiligen Volumvorrat.

### b) Versuchsergebnisse.

Wie bereits in Abschnitt 4 erwähnt, ist bei unseren Versuchen das parabolische Anlaufgesetz nicht streng erfüllt. Zur Trennung

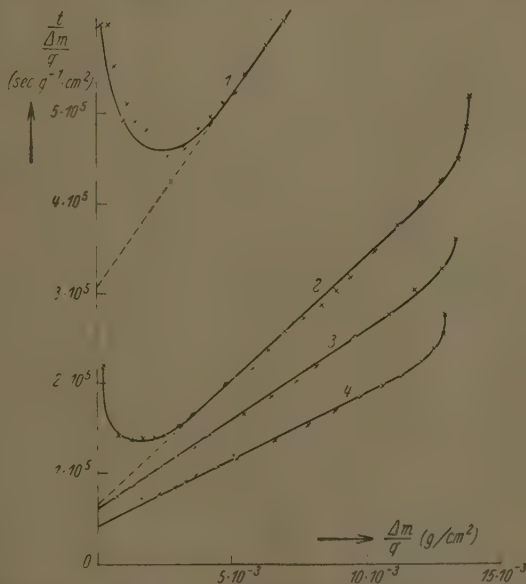


Fig. 3. Diagramm zur Auswertung der Oxydationsversuche von Kupfer ( $1000^\circ \text{C}$ ).

Kurve 1:  $p_{O_2} = 0.23$  mm Hg  $= 3.0 \cdot 10^{-4}$  Atm.

Kurve 2:  $p_{O_2} = 1.71$  mm Hg  $= 2.25 \cdot 10^{-3}$  Atm.

Kurve 3:  $p_{O_2} = 11$  mm Hg  $= 1.45 \cdot 10^{-2}$  Atm.

Kurve 4:  $p_{O_2} = 63$  mm Hg  $= 8.3 \cdot 10^{-2}$  Atm.

der Geschwindigkeiten des eigentlichen Diffusionsvorganges und der Phasengrenzreaktionen wurden daher die einzelnen Meßpunkte in ein Diagramm (Fig. 3) eingetragen, wie in Abschnitt 4 im Anschluß an Gleichung (10) erläutert ist.

Bei großen Werten  $\Delta m/q$  findet ein Umbiegen der Kurven statt, wenn nämlich alles Kupfer oxydiert ist. Bei den kleinsten Versuchsdrucken ( $p_{O_2} = 0.23$  und  $1.7$  mm Hg) zeigen sich im Anfangsteil erhebliche Abweichungen von der theoretisch geforderten Geraden.

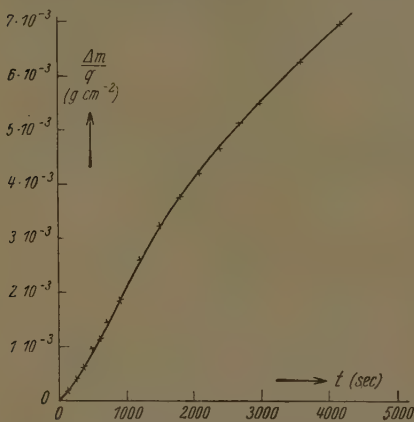


Fig. 4. Umsatzwerte  $\Delta m/q$  im Anfangsstadium der Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul als Funktion der Zeit  $t$ .

( $1000^\circ \text{C}$ ;  $p_{O_2} = 0.23$  mm Hg  $= 3.0 \cdot 10^{-4}$  Atm.)

innerhalb der  $Cu_2O$ -Phase beobachtet (konkaver Kurventeil). In Analogie mit anderen Reaktionen gleicher Art<sup>1)</sup> möchten wir vermuten, daß der autokatalytische Anfangsverlauf durch langsame Keimbildung bedingt ist.

Entsprechend den Angaben in Abschnitt 4 wurden die charakteristischen Größen  $k''$  und  $l''$  bzw.  $k$  und  $l$  aus den geradlinigen Kurventeilen der Fig. 4 berechnet (vgl. Tabelle 2). Den experimentell bestimmten Anlaufkonstanten  $k$  wurden ferner die theoretisch nach Gleichung (6) berechneten Werte gegenübergestellt<sup>2)</sup>. Für die

Die rückläufigen Kurventeile für kleinste Schichtdicken sind dadurch bedingt, daß im Anfangsstadium die Reaktion autokatalytisch verläuft. Zur Verdeutlichung ist in Fig. 4 die jeweilig erreichte Massenzunahme  $\Delta m/q$  als Funktion der Zeit  $t$  aufgetragen. Die Neigung dieser Kurve ist ein unmittelbares Maß der jeweiligen

Reaktionsgeschwindigkeit, die zunächst mit wachsender Versuchsdauer zunimmt (konvexer Kurventeil); erst später wird eine Verlangsamung entsprechend dem

größeren Diffusionsweg in-

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. M. VOLMER, Z. Elektrochem. **35** (1929) 555.

<sup>2)</sup> Eine näherungsweise Berechnung findet sich bereits in Mitteilung I.

Tabelle 2. Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul bei 1000° C.

$p_{O_2}$ Atm.	Kupferunterschub der $Cu_2O$ -Phase in g-Atom auf $1/2$ Mol $Cu_2O$		Konzentra- tionsdiff. bei einge- stellten Gleich- gewichten an den Phasen- grenzen	Rationelle Anlauf- konstante $k$ (Äqu. · cm <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup> )		(Geschwin- digkeits- konstante $l$ der Phasen- grenz- reaktionen Äqu. · cm <sup>-2</sup> · sec <sup>-1</sup> )
	$Cu_2O$ im Gleich- gewicht mit Cu	$Cu_2O$ im Gleich- gewicht mit $O_2$				
	$y_g^I$	$y_g^{II}$		$y_g^{II} - y_g^I$	(beob.)	(ber.)
1	2	3	4	5	6	7
$3.0 \cdot 10^{-1}$	$0.12 \cdot 10^{-3}$	$0.40 \cdot 10^{-3}$	$0.28 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$0.4 \cdot 10^{-6}$
$2.25 \cdot 10^{-1}$	$0.12 \cdot 10^{-3}$	$0.62 \cdot 10^{-3}$	$0.50 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
$1.45 \cdot 10^{-2}$	$0.12 \cdot 10^{-3}$	$0.91 \cdot 10^{-3}$	$0.79 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$
$3.3 \cdot 10^{-2}$	$0.12 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-9}$	$6.6 \cdot 10^{-9}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$

Berechnung wurden folgende Zahlenwerte für 1000° C benutzt:  $\kappa(p_{O_2}=1) = 11.7 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (elektrische Leitfähigkeit der  $Cu_2O$ -Phase extrapoliert auf 1 Atm. nach J. GUNDERMANN, unveröffentlicht);  $n_1 = 5 \cdot 10^{-4}$  ( $Cu^+$ -Überföhrungszahl nach J. GUNDERMANN und C. WAGNER, loc. cit.);  $p_{O_2}^i = 6.3 \cdot 10^{-7}$  Atm. (Sauerstoffgleichgewichtsdruck über  $Cu + Cu_2O$  nach J. GUNDERMANN, K. HAUFFE und C. WAGNER)<sup>1)</sup>.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $k$ -Werten erscheint sehr befriedigend und bestätigt die allgemeinen Grundanschauungen (Wanderung von Ionen und Elektronen). Ausdröcklich sei betont, daß eine theoretische Berechnung von  $k$ -Werten im wesentlichen zur Prüfung dieser Grundanschauungen erfolgt, während im Einzelfall der  $k$ -Wert unmittelbar experimentell bestimmt wird.

Praktisch wertvoll erscheint jedoch die theoretische Voraussage über die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck. In Fig. 5 wird besonders belegt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers zu  $Cu_2O$  ebenso wie die Leitfähigkeit der  $Cu_2O$ -Phase eine lineare Funktion der 7. Wurzel des Sauerstoffdruckes ist.

Durch die Extrapolation der geradlinigen Kurventeile in Fig. 3 bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse ergeben sich die allein

<sup>1)</sup> J. GUNDERMANN, K. HAUFFE und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 148.

durch Phasengrenzreaktionen bestimmten Umsatzwerte für verschwindend kleine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichtdicken (vgl. Tabelle 2, Spalte 7). Die Werte für größere Sauerstoffdrucke (11 und 63 mm  $\text{Hg}$ ) scheinen einigermaßen sicher. Hingegen ist für kleinere Drucke (besonders 0,23 mm  $\text{Hg}$ ) eine längere Extrapolation mit entsprechender Unsicherheit notwendig. Die Umsatzwerte sind um so größer, je höher der äußere Sauerstoffdruck ist und je größer die Differenz der Gleichgewichts-Kupferunterschußwerte<sup>1)</sup>  $y_g^{\text{II}} - y_g^{\text{I}}$  an den beiden Phasen-

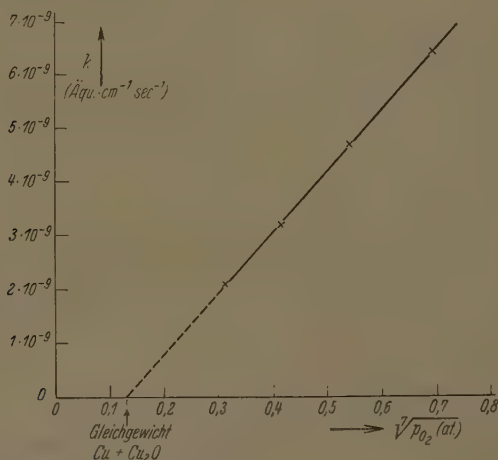


Fig. 5. Anlaufkonstante  $k$  für die Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul bei 1000 ° C als Funktion der 7. Wurzel des Sauerstoffdruckes ( $p_{\text{O}_2}$  in  $\text{Atm.}$ ).

grenzen  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{O} | \text{Gas}$  ist. Jedoch wird keine Proportionalität mit  $y_g^{\text{II}} - y_g^{\text{I}}$  gefunden, wie die speziellen Annahmen zur Ableitung von Gleichung (9) eigentlich erfordern. Demgemäß können Gleichungen der Form (9) bzw. (10) nur eine ungefähre Näherung geben. Bemerkenswert ist der rasche Abfall der  $l$ -Werte bei kleinen Drucken. Vermutlich wird in diesem Gebiet die Reaktion an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O} | \text{Gas}$  bestimmend, deren Geschwindigkeit im einfachsten Falle proportional dem Sauerstoffdrucke zu setzen wäre. Bei hohen Sauerstoffdrucken ist vermutlich die Reaktion an der Phasengrenze  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}$  bestimmend.

<sup>1)</sup> Berechnet nach Angaben von C. WAGNER und H. HAMMEN, loc. cit.



## 7. Versuche über die Oxydation von Nickel.

Die Oxydation von Nickel wurde in der gleichen Versuchsanordnung wie beim Kupfer durchgeführt. Die Proben waren flächennäßig größer (20 mm lang, 5 mm breit) und zugleich dünner (0.1 mm), da die Oxydation ganz wesentlich langsamer verläuft. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Oxydation von Nickel zu Nickeloxyd bei 1000° C.

$p_{O_2}$ Atm.	Rationelle Anlaufkonstante $k$ Äqu. · cm <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup>	Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktionen Äqu. · cm <sup>-2</sup> · sec <sup>-1</sup>
1	2	3
3.0 · 10 <sup>-4</sup>	0.6 · 10 <sup>-11</sup>	0.7 · 10 <sup>-8</sup>
2.25 · 10 <sup>-3</sup>	1.1 · 10 <sup>-11</sup>	3.1 · 10 <sup>-8</sup>
1.45 · 10 <sup>-2</sup>	1.4 · 10 <sup>-11</sup>	4.6 · 10 <sup>-8</sup>
8.3 · 10 <sup>-2</sup>	1.8 · 10 <sup>-11</sup>	5.3 · 10 <sup>-8</sup>
1.00	2.8 · 10 <sup>-11</sup>	6.2 · 10 <sup>-8</sup>

Nickeloxyd ( $NiO$ ) enthält ebenso wie die  $Cu_2O$ -Phase einen Sauerstoffüberschuß = Metallunterschluß<sup>1)</sup>. Entsprechend den qualitativen Überlegungen von Abschn. 2 soll die Oxydationsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffdruck zunehmen, und zwar nach Abschn. 3 ungefähr in gleicher Weise wie die Leitfähigkeit der  $NiO$ -Phase<sup>2)</sup>. Eine Vorausberechnung ist hier allerdings nicht möglich, da der relative Leitfähigkeitsanteil der  $Ni^{2+}$ -Ionen nicht bekannt ist.

In Übereinstimmung mit Gleichung (6) lassen sich die Versuchswerte ungefähr durch folgende Interpolationsformel wiedergeben:

$$k \approx \text{const} \cdot \left( \sqrt[6]{p_{O_2}^{(w)}} - \sqrt[6]{p_{O_2}^{(s)}} \right). \quad (13)$$

Der Wert  $p_{O_2}^{(s)}$  (Gleichgewichtsdruck über  $Ni + NiO = 7.4 \cdot 10^{-11}$  Atm.<sup>3)</sup> bei 1000° C ist praktisch zu vernachlässigen (auch die 6. Wurzel!). Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß die Gesamtleitfähigkeit der  $NiO$ -Phase bei 1000° C ungefähr proportional der 4. Wurzel des Sauerstoffdruckes zunimmt.

1) M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926) 58. 2) M. LE BLANC und H. SACHSE, Abh. sächs. Akad. Wiss., math.-physik. Kl. **82** (1930) 133. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59. 3) Gleichgewicht  $Ni + CO_2 = NiO + CO$  nach M. WATANABE (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **22** (1933) 892); Gleichgewicht  $2CO + O_2 = 2CO_2$  nach R. W. FENNING und H. T. TIZARD, Proc. Roy. Soc. London (A) **115** (1927) 324.

Tabelle 3 zeigt ferner die Umsatzwerte für verschwindend kleinen  $NiO$ -Schichtdicken = Geschwindigkeitskonstante  $l$  der Phasengrenzreaktionen. Auch hier ist der scharfe Abfall bei kleinen Sauerstoffdrücken bemerkenswert.

## 8. Versuche über die Oxydation von Nickel—Gold-Legierungen.

### a) Theoretische Voraussetzungen.

Bei der Oxydation von Legierungen sind im allgemeinen in der entstehenden Oxydschicht die unedleren Metalle in relativ größerer Menge als in der Ausgangslegierung vorhanden. Auf der Außenseite der Legierungsphase kommt es daher zu einer Anreicherung der edleren Bestandteile = Verarmung der unedleren Bestandteile. Für den Fortschritt der Reaktion sind somit nicht nur Diffusionsvorgänge in der Oxydphase, sondern gleichermaßen Diffusionsvorgänge in der Legierungsphase notwendig. Eine qualitative Diskussion findet sich unter anderem in den Arbeiten von G. TAMMANN und H. BREDEMEIER<sup>1)</sup>, G. TAMMANN und W. RIENÄCKER<sup>2)</sup>, L. B. PFEIL<sup>3)</sup>, J. S. DUNN<sup>4)</sup>, E. SCHEIL und K. KIWIT<sup>5)</sup>, A. PORTEVIN, E. PRÉTET und H. JOLIVET<sup>6)</sup> sowie K. W. FRÖHLICH<sup>7)</sup>. Eine quantitative Behandlung dieser Vorgänge fehlt.

Als Ergebnis allgemeiner Überlegungen (Dimensionsbetrachtungen) sei mitgeteilt, daß auch bei mehreren zeitbestimmenden Diffusionsvorgängen das parabolische Anlaufgesetz nach Gleichung (7) gelten muß, wenn Phasengrenzreaktionen sowie zeitliche Änderungen in dem Zustand der Oxydschichten (Phasenumwandlungen, nachträgliche Porenbildung) keine Rolle spielen und sofern in tiefer liegenden Schichten der Legierung praktisch noch Ausgangszusammensetzung vorliegt.

Besonders leicht übersehbare Verhältnisse liegen scheinbar bei Nickel—Gold-Legierungen vor. Bei 900° C bilden Nickel und Gold eine lückenlose Reihe von Mischkristallen<sup>8)</sup>. Ferner ist Gold in der Oxydphase praktisch nicht anwesend.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN und H. BREDEMEIER, Z. anorg. allg. Chem. **136** (1924) 337.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN und W. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **156** (1926) 261. <sup>3)</sup> L. B. PFEIL, J. Iron Steel Inst. **119** (1929) 501. <sup>4)</sup> J. S. DUNN, J. Inst. Metals **4** (1931) 25. <sup>5)</sup> E. SCHEIL und K. KIWIT, Arch. Eisenhüttenwesen **9** (1935/36) 40.

<sup>6)</sup> A. PORTEVIN, E. PRÉTET und H. JOLIVET, Rev. Métallurg. **31** (1934) 101, 180, 219. J. Iron Steel Inst. **130** (1934) 219. <sup>7)</sup> K. W. FRÖHLICH, Z. Metallkde **2** (1936) 368. <sup>8)</sup> W. FRAENKEL und A. STERN, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927) 16.

G. GRUBE und F. VAUPEL, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 187. M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936. S. 243.

In entsprechender Weise wie in Abschn. 2 läßt sich voraussetzen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Nickeloxydphase nicht wesentlich vom Nickelgehalt an der Grenzfläche  $Ni-Au$ -Mischkristall  $NiO$  abhängt (vgl. Fig. 6), da der Sauerstoffüberschuß = Metallunterschluß an der Phasengrenze  $NiO$  Gas praktisch allein die Größe des Konzentrationsgefälles bestimmt, wenigstens soweit der Nickelgehalt nicht allzu tief herunter geht; praktisch liegt diese Grenze bei etwa 1%  $Ni$ , wie eine genauere Rechnung zeigt.

Die Nickelkonzentration der Metallphase an der Phasengrenze gegen  $NiO$  ist nicht ohne weiteres identisch mit der Legierungszusammensetzung. Denn durch die dauernde Abwanderung von  $Ni$  in die  $NiO$ -Phase kommt es zu einer Verarmung an  $Ni$  bzw. Anreicherung an  $Au$ . Durch genauere Rechnung läßt sich zeigen, daß sich stationär eine ganz bestimmte Nickelkonzentration an der Phasengrenze Metall Oxyd einstellt, unabhängig vom Fortschritt der Reaktion, wenn ausschließlich\* Diffusionsvorgänge zeitbestimmend sind und solange noch in tiefer liegenden Schichten

Legierung von der Ausgangszusammensetzung vorhanden ist. Die stationäre  $Ni$ -Konzentration an der Phasengrenze Metall Oxyd ist dadurch bestimmt, daß das Konzentrationsgefälle innerhalb der Legierung jeweils die gleiche  $Ni$ -Menge hindurchdiffundieren läßt, wie durch weitere Diffusion in der  $NiO$ -Phase verbraucht wird.

Mit steigendem Goldgehalt der Ausgangslegierung wird die stationäre  $Ni$ -Konzentration an der Phasengrenze Metall Oxyd immer kleiner und erreicht praktisch den Wert Null (d. h. unter 1%). Bis zu dieser kritischen Grenze ist die Diffusion in der  $NiO$ -Phase zeitbestimmend und ebenso rasch wie in reinem Nickel. Mit höherem Goldgehalt der Ausgangslegierung wird die entsprechende  $Ni$ -Kon-

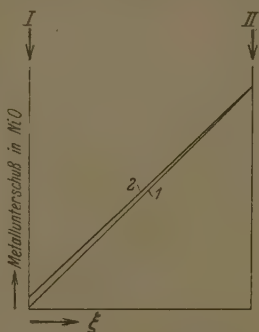


Fig. 6. Schematische Darstellung des Konzentrationsgefälles in  $NiO$  bei der Oxydation von Nickel—Gold-Legierungen.  $\xi$  Ortskoordinate; I Grenzfläche Metall/Oxyd; II Grenzfläche Oxyd/Gas. Kurve 1: Reines Nickel. Kurve 2:  $Ni-Au$ -Legierung mit einer stationären  $Ni$ -Konzentration von 1 Atomproz. an der Phasengrenze Metall/ $NiO$ .

zentrationendifferenz gegen die Phasengrenze Metall Oxyd (dort 0 % Ni) immer kleiner, und dementsprechend sinkt die Ni-Diffusionsgeschwindigkeit in der Legierungsphase, die in diesem Gebiet praktisch allein bestimmend ist.

Den theoretisch berechneten Gesamtverlauf der Oxydationsgeschwindigkeit als Funktion der Legierungszusammensetzung zeigt Fig. 7.

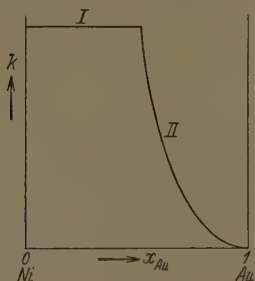


Fig. 7. Schematische Darstellung der Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel-Gold-Legierungen als Funktion der Zusammensetzung der Ausgangslegierung (Molenbruch  $x_{Au}$ ) nach theoretischen Überlegungen.

Kurventeil I: Stationäre Ni-Konzentration der Metallphase an der Grenze gegen die Oxydphase  $> 1\%$ ; Diffusion innerhalb der Oxydphase zeitbestimmend.

Kurventeil II: Stationäre Ni-Konzentration der Metallphase an der Grenze gegen die Oxydphase  $< 1\%$ ; Diffusion innerhalb der Metallphase zeitbestimmend.

Die genauere Rechnung zeigt, daß mit steigendem Goldgehalt nach dem Gebiet konstanter Oxydationsgeschwindigkeit (Kurventeil I) praktisch ein Knickpunkt auftritt und danach die Oxydationsgeschwindigkeit rasch abfällt. Die dem Knickpunkt zugeordnete Legierungszusammensetzung ist durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten der Legierungsphase und Anlaufkonstanten des reinen Ni bestimmt. Die vorliegenden Diffusionsmessungen im System Ni—Au von A. JEDELE<sup>1)</sup> ergeben stark konzentrationsabhängige Diffusionskonstanten, so daß eine quantitative Voraussage im einzelnen nicht ohne weiteres möglich ist. Von der Wiedergabe der Rechnungen kann hier abgesehen werden, da der Verlauf ganz wesentliche Ab-

weichungen ergeben hat. Eine Anwendung der vorstehenden allgemeinen Überlegungen auf andere Systeme würde von Interesse sein.

#### b) Versuchsanordnung.

Die benötigten Nickel—Gold-Legierungen wurden uns von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, zur Verfügung gestellt. Da ein Auswalzen auf kleine Blech-

<sup>1)</sup> A. JEDELE, Z. Elektrochem. **39** (1933) 691. Vgl. auch C. MATANO, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **15** (1933) 405.

licken nicht möglich war, konnte die Wägungsmethode nicht benutzt werden. Statt dessen wurde der Sauerstoffverbrauch während der Oxydation gasvolumetrisch gemessen. Versuchsanordnungen dieser Art haben unter anderen C. N. HINSHELWOOD<sup>1)</sup>, F. J. WILKINS und E. K. RIDEAL<sup>2)</sup>, A. PORTEVIN, E. PRÉTET und A. JOLIVET<sup>3)</sup> sowie G. VALENSI<sup>4)</sup> beschrieben. Für den vorliegenden Zweck wurde eine Apparatur in Anlehnung an M. CENTNERSZWER und J. KUNSTINSON<sup>5)</sup> aufgebaut. In einem Ofen befanden sich zwei Quarzrohre. In das eine Rohr kam die Legierungsprobe. Die Druckänderung gegen das zweite Vergleichsrohr wurde mit Differentialmanometer beobachtet. Die Druckänderung während eines Versuches ( $< 80$  mm Hg bei 760 mm Hg Anfangsdruck) hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit, wie aus den Messungen in Abschn. 7 zu entnehmen ist. Die Eichung ergab, daß 1 mm Hg Druckdifferenz jeweils 0,052 mg Sauerstoffverbrauch bei 900° C Ofentemperatur entsprach. Vor Versuchsbeginn konnten die Proben im Vakuum oder in strömendem Stickstoff getempert werden. Der Versuchsbeginn war durch das plötzliche Einströmen von Sauerstoff in die evakuierten Quarzrohre genügend scharf definiert.

### c) Versuchsergebnisse.

Entgegen den Erwartungen wurde gefunden, daß die Oxydation bei *Ni—Au*-Legierungen, besonders bei längeren Beobachtungszeiten, rascher verläuft als bei reinem Nickel. Eine Auswahl der Versuchsergebnisse ist in Fig. 8 enthalten. Eine Berechnung von Konstanten ist nicht möglich, da das parabolische Anlaufgesetz auch nicht annähernd gilt.

Zur weiteren Aufklärung wurden neue Proben 11 Tage oxydiert und durchgesägt. Die mikroskopische Beobachtung und photographische Aufnahme der polierten Schnittflächen ergab, daß nur bei reinem Nickel eine dichte Nickeloxydphase mit ebener Begrenzungsfläche gegen den Metallrest vorhanden war. Bei den Legierungen bestand hingegen die Reaktionszone im wesentlichen aus einem regellosen Gemenge von *Au* (bzw. *Au*-reicher Legierung) und *NiO*-Phase, während bei den theoretischen Überlegungen in Abschn. 8a auch für

<sup>1)</sup> C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) **102** (1922) 318.

<sup>2)</sup> F. J. WILKINS und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **128** (1930) 394.

<sup>3)</sup> A. PORTEVIN, E. PRÉTET und A. JOLIVET, loc. cit.    <sup>4)</sup> G. VALENSI, Bull. Soc. Chim. (5) **3** (1936) 1405.    <sup>5)</sup> M. CENTNERSZWER und J. KUNSTINSON, Z. physik. Chem. **124** (1926) 225.

die Legierungen die Bildung einer geschlossenen  $NiO$ -Schicht angenommen wurde. Die Eindringungstiefe des Sauerstoffes in die Legierung 25 Atom-%  $Ni$  + 75 Atom-%  $Au$  war etwa achtmal größer als bei reinem Nickel. An den Kanten der Proben waren einzelne größere Risse sichtbar, während sonst Poren nicht erkennbar waren.

J. A. A. LEROUX und E. RAUB<sup>1)</sup> haben beobachtet, daß bei der Oxydation von Kupfer—Silber-Legierungen in der Reaktionszone ein

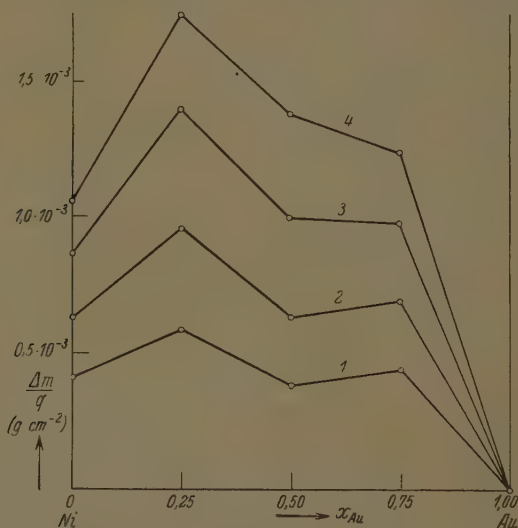


Fig. 8. Sauerstoffaufnahme von Nickel—Gold-Legierungen als Funktion der Legierungszusammensetzung (Molenbruch  $x_{Au}$ ).

Kurve 1: Versuchszeit: 1200 sec.

Kurve 2: Versuchszeit: 2400 sec.

Kurve 3: Versuchszeit: 4200 sec.

Kurve 4: Versuchszeit: 6000 sec.

Konglomerat von  $Cu_2O + Ag$  entsteht und daß durch die Gegenwart des Silbers die Oxydation gefördert wird, da Sauerstoff in festem Silber löslich ist und verhältnismäßig rasch diffundiert. Es ist daher zu prüfen, ob auch bei Nickel—Gold-Legierungen Sauerstoff innerhalb der Goldphase merklich diffundiert.

Nach Messungen von F. J. TOOLE und F. M. G. JOHNSON<sup>2)</sup> liegt die Löslichkeit von Sauerstoff in Gold unterhalb der Fehlergrenze

<sup>1)</sup> J. A. A. LEROUX und E. RAUB, Z. anorg. allg. Chem. 188 (1930) 205.

<sup>2)</sup> F. J. TOOLE und F. M. G. JOHNSON, J. phys. Chem. 37 (1933) 331.



der Messungen. Zwecks besonderer Prüfung der Sauerstoffdiffusion in *Au* wurde die Sauerstoffaufnahme eines goldplattierten Nickelbleches untersucht. Eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit wurde erst nach längerer Versuchsdauer erreicht, nachdem das Nickel allmählich durch die Goldschichten nach außen diffundiert war. Im Schliffbild wurde entsprechend *NiO*-Phase nur an der Außenseite gefunden, während K. W. FRÖHLICH (loc. cit.) bei einer Untersuchung von silberplattiertem Kupfer *Cu<sub>2</sub>O*-Bildung gerade in der Phasengrenze *Cu*|*Ag* beobachtet hat, da Sauerstoff leicht durch Silber diffundiert.

Zur Deutung unserer Beobachtungen an *Ni*—*Au*-Legierungen bleibt nur die Annahme, daß teilweise eine Diffusion von Sauerstoffmolekülen *O<sub>2</sub>* durch Poren der Zunderschicht stattfindet, auch wenn der Nachweis von Poren im Schliffbild nicht möglich ist. Diese Deutung entspricht sowohl den Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit als auch den Beobachtungen über die Bildung eines ungeordneten Gemenges der Phasen *Au* und *Ni*.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für einen Sachkredit, der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, für die Überlassung von Nickel—Gold-Legierungen und goldplattiertem Nickelblech, sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt für die Anschaffung einer Ölpumpe.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

## Autorenregister von Band 40.

- BODENSTEIN, BRENSCHEDE und SCHUMACHER, Die photochemische Phosgenbildung. XI. Berechnung der Konstanten der Teilreaktionen unter Einbeziehung der thermischen Phosgenbildung und -zersetzung 121.
- BOISSONNAS und MEYER, Osmotischer Druck, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie in den Systemen Nitrocellulose—Cyclohexanon und Nitrocellulose—Aceton 108.
- BRENSCHEDE siehe BODENSTEIN.
- BRETSZNAJDER siehe ZAWADZKI.
- CHRISTIANSEN, Über die chemische Reaktion als ein intramolekulares Diffusionsphänomen aufgefaßt. III. Die Berechnung von absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der Diffusionshypothese und der Quantentheorie 183.
- COHEN und VAN DER HORST, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XIX. Die Monotropie des Eises bei 1 Atm. Druck (Eis VIII) 231.
- FRANKE und SCHUMACHER, Die photochemische Phosgenbildung. X. Die durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung bei Drucken von 100 bis 10 mm Hg 115.
- FREDENHAGEN, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen (Zweistoffsysteme) unter Einbeziehung der Lösungskräfte und die Prüfung der sich ergebenden Folgerungen an der Erfahrung 51.
- FÜRST und HALLA, Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen *Mn—Bi*, *Co—Sb*, *Ni—Sb* 285.
- GÖTTE, Das Verhalten des Eisen (III)- und Thoriumhydroxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung, untersucht nach der Emaniermethode von OTTO HAHN 207.
- GOUBEAU und KARWEIL, Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. IV. Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Äthans 376.
- GRÜNEWALD siehe WAGNER.
- GUDMUNDSEN und HASSEL, Elektronenbeugungsversuche an Dihalogenderivaten des Cyclohexans 426.
- GÜNTHER und THEOBALD, Zur Frage der chemischen Wirksamkeit von Gasionen. Der Zerfall von Azomethan unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen 1.
- HALLA siehe FÜRST.
- HAMMEN siehe WAGNER.
- HASSEL und SOMMERFELDT, Kristallbau des Cyclohexans und einiger einfacher Derivate desselben 391.
- siehe GUDMUNDSEN.
- HENGLEIN siehe NOWOTNY.
- HOJA, Zur photoelektrischen Empfindlichkeit des Zinkoxyds 263.
- VAN DER HORST siehe COHEN.
- IEVIŃŠ, STRAUMANIS und KARLSONS, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen (*LiCl*, *NaBr*) 146.
- — — Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe (*Bi*, *Mg*, *Sn*) nach der asymmetrischen Methode 347.

- KAHOVEC, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXXV. Borsäure und Derivate 135.
- KAISCHÉW, Zur Frage der Entropie des Kohlenoxyds 273.
- KARLSONS siehe IEVINŠ.
- KARWEIL und SCHÄFER, Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. V. Zuordnung der Ultrarot- und RAMAN-Linien zu den Normalschwingungen 382.
- siehe GOUBEAU.
- KLEMENC und MILLERET, Glimmlichtelektrolyse. VIII. Die Messung des Kathoden- und Anodenfalles in einigen Elektrolytlösungen 252.
- KORTÜM, Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. VII. Fluoreszenzauslöschung und Solvation 431.
- MEYER siehe BOISSONNAS.
- MILLERET siehe KLEMENC.
- NOWOTNY und HENGLEIN, Röntgenographische Untersuchungen im System  $Ni-P$  281.
- SCHÄFER, Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans. III. Die statistische Berechnung der Rotationswärme und der Entropie des Äthans 357.
- siehe KARWEIL.
- SCHRÖER, Über die Natur einer zum Nachweis von Schwefelverbindungen geeigneten Leuchterscheinung 450.
- SCHULZ, Dichtemessungen an Lösungen organischer Säuren in Benzol, Dioxan und Cyclohexan 151.
- Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie hochmolekularer Lösungen 319.
- SCHULZE, Über das magnetische Verhalten diamagnetischer Salze bei Gitterumwandlungen 308.
- SCHUMACHER siehe BODENSTEIN.
- siehe FRANKE.
- SOMMERFELDT siehe HASSEL.
- STRAUMANIS siehe IEVINŠ.
- TELTOW, Das Absorptionsspektrum des Permanganations in verschiedenen Kristallgittern 397.
- THEOBALD siehe GÜNTHER.
- TUCHOLSKI, Über die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff auf metallischem Palladium 333.
- WAGNER und HAMMEN, Bestimmung des Sauerstoff-Überschußgehaltes der Kupferoxydulphase 197.
- und GRÜNEWALD, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. III. 455.
- Studien zum RAMAN-Effekt. LXXXIV. Methyl derivative 36.
- Studien zum RAMAN-Effekt. LXXXVI. Äthyl derivative 439.
- ZAWADZKI und BRETSZNAJDER, Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus  $A_{\text{fest}} + B_{\text{Gas}} = C_{\text{fest}}$ . III. Über den experimentellen Nachweis der Elementarvorgänge des zusammengesetzten Prozesses 158.



---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

---

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. II. Vj. 38. 1200.